BAND XII NEUE FOLGE LIEFERUNG 2

BAND VI

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Köln a. Rh. / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden - Halle, **H. V. Arny** - New York, **Y. Asahina** - Tokio, **G. Barger** - Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler** - New York, **R. Berg** - Königsberg, **G. Bertrand** - Paris, **W. Biltz** - Hannover, **J. C. Bock** - Milwaukee, **E. M. Chamot** - Ithaca, **O. Dafert** - Wien, **G. Denigès** - Bordeaux, **J. Dubský** - Brünn, **R. Eder** - Zürich, **S. Edlbacher** - Heidelberg, **R. Ehrenberg** - Göttingen, **G. Embden** - Frankfurt a. M., **H. v. Euler** - Stockholm, **B. Flaschenträger** - Zürich, **E. Freund** - Wien, **A. Friedrich** - Wien, **F. Fuhrmann** - Graz, **O. Fürth** - Wien, **W. Geilmann** - Hannover, **W. C. de Graaf** - Utrecht, **H. Gravestein** - Delft, **H. G. Greenish** - London, **R. Grengg** - Wien, **F. L. Hahn** - Frankfurt a. M., **M. Haitinger** - Wien, **F. Haurowitz** - Prag, **K. Heller** - Prag, **J. Heyrovský** - Prag, **L. van Itallie** - Leiden, **H. Jansch** - Wien, **S. Kakiuchi** - Tokio, **J. Kendall** - New York, **J. Kisser** - Wien, **G. Klein** - Heidelberg, **H. Kleinmann** - Berlin, **P. D. C. Kley** - Delft, **F. Knoop** - Tübingen, **L. Kofler** - Innsbruck, **J. M. Kolthoff** - Minneapolis, **G. Lunde** - Stavanger, **K. L. Maljaroff** - Moskau, **A. Martini** - Rosario, **A. Mayrhofer** - Wien, **L. B. Mendel** - New Haven, **A. Miolati** - Padova, **J. M. Nelson** - New York, **J. B. Niederl** - New York, **W. Nonnenbruch** - Prag, **F. Paneth** - Königsberg, **J. K. Parnas** - Lemberg, **V. Patzelt** - Wien, **W. Pauli** - Wien, **E. Philippi** - Innsbruck, **L. Pincussen** - Berlin, **D. Prianischnikow** - Moskau, **H. Přibram** - Prag, **K. Rast** - Leverkusen, **P. Rona** - Berlin, **L. Rosenthaler** - Bern, **O. Ruff** - Breslau, **H. Schmalfuß** - Hamburg, **E. Schmitz** - Breslau, **N. Schoorl** - Utrecht, **F. Schulz** - Jena, **C. Schwarz** - Wien, **Y. Shibata** - Tokio, **H. Siedentopf** - Jena, **E. v. Skramlik** - Jena, **D. D. van Slyke** - New York, **A. Soltys** - Graz, **E. Starkenstein** - Prag, **Z. Stary** - Prag, **W. Stepp** - Breslau, **J. Stoklasa** - Prag, **K. Thomas** - Leipzig, **J. Tillmans** - Frankfurt a. M., **A. Tschermak-Seysenegg** - Prag, **A. Tschirch** - Bern, **C. Urbach** - Prag, **A. Viehoever** - Philadelphia, **C. Weygand** - Leipzig, **H. Winterstein** - Breslau, **O. Wintersteiner** - New York, **F. Zaribnicky** - Wien, **R. Zeynek** - Prag.

Inhaltsverzeichnis auf Seite VI

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1932

Wir empfehlen beiliegenden Prospekt besonderer Beachtung

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach Prof. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach Prof. Emich

Behelfe und Reagenzien zur Tüpfelanalyse

nach Doz. Feigl

Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

Unsere Vertretung in U. S. A.:

MICROCHEMICAL SERVICE

30 Van Zandt Ave., Douglaston, New York

Originalabhandlungen.

Über einige neue Methoden der qualitativen Mikroanalyse.

Von

Joachim Winckelmann.

Laboratorium für mikrochemische Arbeitsmethoden, Berlin-Friedenau.

(Eingelangt am 24. Mai 1932.)

I.

In dieser Zeitschrift[1] wurde in kürzester Form über einige neue Methoden der präparativen Mikrochemie berichtet, auf welche hier näher eingegangen werden soll. Der ursprüngliche Zweck dieser Methode war nicht so sehr, die Grenze der Empfindlichkeit über das bei Tüpfelreaktionen bisher erzielte Maß zu erweitern, sondern vielmehr die Absicht, Methoden zu schaffen, welche nach Art der Verfahren der botanischen oder zoologischen Mikrotechnik die Anfertigung von Dauerpräparaten gestatten. Ferner sollen diese Verfahren nicht nur mit einem Minimum an Substanz durchführbar sein, sondern auch in möglichst kurzer Zeit zum Dauerpräparat führen und dieses ohne kostspielige oder langweilige Methoden.

Verfasser glaubt, dieses Ziel wenigstens in gewisser Hinsicht erreicht zu haben. An einigen Beispielen sollen die Methoden des näheren erläutert werden. Während bei der Tüpfelanalyse auf Filtrierpapier die Kapillarität, Adsorption und Oberflächenladung eine große Rolle spielen, kommt hier als Hauptfaktor die Diffusion zur Geltung. Die sich bei der Diffusion von Lösungen in Gallerten abspielenden Vorgänge sind seit Beginn dieses Jahrhunderts Gegenstand mannigfacher Forschung geworden, nachdem die Grundlagen hierzu bereits früher von Pringsheim[2] und anderen[3] fest-

[1] J. Winckelmann, Mikrochemie, X, 437 (1931).

[2] Pringsheim, Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik, Bd. 28, I, 95.

[3] Vor allem Liesegang in Einzeldarstellungen, Verlag Steinkopff, Dresden.

gelegt worden sind. Trotzdem die sich hierbei abspielenden Vorgänge in mannigfacher Weise durch die tragende Gallerte, durch die Dissoziation der Lösungen, die Fähigkeit der Bildung übersättigter Lösungen und vieles andere mehr weitgehend beeinflußt werden, kommen für den hier vorliegenden Fall hauptsächlich folgende Verhältnisse in Frage. Die Lösungen der Reagenzien und die der zu prüfenden Substanzen müssen in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen, um ein möglichst günstiges Resultat bei der Analyse zu erhalten, das heißt, um eine möglichst günstige Größe des entsprechenden Farbfleckes oder Niederschlages zu bewirken. Es hängt dieses mit der Ausführung der Reaktionen zusammen, die deshalb hier zuerst näher beschrieben werden sollen.

In vielen Fällen sollen die bei der Tüpfelanalyse entstandenen Farbflecke auf Filtrierpapier oder auf der Porzellanplatte aufgehoben werden, sei es als Beweis bei gerichtlichen Untersuchungen oder zum Vergleich mit anderen Proben usw. Die Teste auf einer Tüpfelplatte aufzuheben ist kaum möglich, weil sie viel zu unhandlich ist und die Proben zu unansehnlichen Resten zusammentrocknen. Auch auf Filtrierpapier sind die Flecke nicht immer haltbar, sie verschwinden nach dem Eintrocknen oder verändern sich. Auch photographische Aufnahmen sind kaum möglich, die Streifen lassen sich schlecht aufbewahren und manches andere mehr.

Gelänge es, die Tüpfelprobe wie ein mikroskopisches Dauerpräparat zu fixieren, so wären mit einem Schlage alle diese Schwierigkeiten überwunden. Das hier geschilderte Verfahren soll den Weg dazu weisen.

Als Träger für die Reaktionen kommen vor allem Gallerten in Frage, die jedoch verschiedene Bedingungen erfüllen müssen, um möglichst allgemein brauchbar zu sein. Die Hauptforderung ist die chemische Indifferenz. Ferner muß die Gallerte leicht lösbar und vollkommen durchsichtig sein; sie darf auch bei längerer Beobachtung nicht austrocknen und anderes mehr.

Die einzige Substanz, die fast alle Forderungen erfüllt, ist die Gelatine. Sie läßt sich in bezug auf die meisten Substanzen sehr rein darstellen und ist in ihrer Handhabung sehr bequem. Ein Nachteil ist es, daß dünne Schichten, wie sie hier gebraucht werden, relativ schnell auftrocknen. Man muß die Präparate dann bis zum Abschluß der Reaktion in einer feuchten Kammer aufbewahren;

eine solche läßt sich aus großen Schalen, wie man sie für Photozwecke benutzt, leicht improvisieren. Man legt in dieselben Filtrierpapier oder Zellstoff, den man mit Wasser durchtränkt, und auf diesen die Präparate. Mehrere Schalen werden dann aufeinandergesetzt. Meistens ist dieses Verfahren aber nicht nötig, da bei richtiger Wahl der Konzentrationen der Gelatine die Diffusion sehr schnell vor sich geht.

Nach Beendigung der Reaktion ist das Trocknen der Gelatine wieder ein großer Vorteil, da man dann sofort ein Dauerpräparat erhält, das man nach den bekannten Methoden noch im Dammaraharz oder Kanadabalsam einschließen und mit einem Deckglas versehen kann. Will man das Austrocknen und die Aufbewahrung in feuchter Kammer vermeiden, benutzt man Glyzeringelatine. Man kann sich diese nach einer der in den botanischen Werken beschriebenen Methode selbst herstellen.

Eine gute Gelatine erhält man auf folgende Weise: Gelatine wird in möglichst kaltem destillierten Wasser 48 Stunden unter mehrfachem Wasserwechsel gewässert, in einem guten reinen Tuche möglichst stark durch Ausdrücken von überflüssiger Feuchtigkeit befreit und im Wasserbade geschmolzen. Man erhält dadurch eine Lösung mit einem annähernden Gehalt von 20% Gelatine. Hat man im ganzen 10 g Gelatine genommen, setzt man 30 ccm Glyzerin zu und füllt mit destilliertem Wasser auf 100 ccm auf; man erhält dann eine Gelatine aus folgender Zusammensetzung:

Gelatine	10%
Glyzerin	30%
Wasser	60%
	100%

Der Gehalt an Glyzerin kann jedoch auch noch höher gewählt werden. Zur Lösung setzt man ein Körnchen Thymol und erhitzt bis zum Kochen, dann filtriert man schnell durch ein Faltenfilter in mehrere kleine, weithalsige Fläschchen, die man mit einer Tropfpipette versieht. Im Sommer empfiehlt sich eventuell ein Zusatz von 0,5% Agar-Agar. Auch andere Zusammensetzungen, wie sie in der Bakteriologie üblich sind, lassen sich verwenden. Einfacher ist die Verwendung käuflicher Glyzeringelatine.

Gelatine und Glyzerin geben mit einer Anzahl Reagenzien Nie-

derschläge. Auf diese muß natürlich bei den einzelnen Reaktionen Rücksicht genommen werden. Auch wird Gelatine von starken Säuren, Alkalien sowie von konzentrierten Lösungen von Cyaniden, Rhodaniden und diesen verwandten komplexen Salzen leicht gelöst. Meist können diese Zusätze aber in so geringer Konzentration angewendet werden, daß die Gallerte nicht angegriffen wird. Bei der großen Auswahl an brauchbaren Reaktionen lassen sich stets für jeden Körper solche heranziehen, die bei größter Empfindlichkeit sich auch ohne weiteres als Gallertenreaktionen ausführen lassen. (Versuche mit reinem Agar sind noch nicht abgeschlossen.)

1. Methode.

Man mischt auf einem Objektträger 6 bis 10 Tropfen Gelatine (10%) oder Glyzeringelatine mit 1 bis 2 Tropfen Reagens. Letzteres hält man in ziemlich konzentrierter Lösung vorrätig. Da es durch die Gelatine ungefähr auf das Zehnfache verdünnt wird, ergeben sich Lösungen von etwa 1 bis 0,1%. Am besten präpariert man gleich mehrere Objektträger und wechselt hierbei mit der Konzentration des Reagens. Gleichzeitig können noch schwache Zusätze von Säuren, Alkalien usw. gemacht werden, soweit solche erforderlich sind. Die Objektträger läßt man auf einer nivellierten Platte abkühlen, was sehr schnell geschieht. Auf die erstarrte Gelatine bringt man nun mit einer Glas- oder Platinnadel oder einem feinen Glasstabe Tropfen der gelösten Substanz auf. Da sehr kleine Tropfen ausreichen, kann man die zu untersuchende Lösung stark einengen. Auf diese Weise ist es möglich, auch von sehr verdünnten Lösungen, z. B. aus Extrakten von Pflanzenschnitten, genügend konzentrierte Lösungen herzustellen, die wenigstens 1 : 500 bis 1 : 1000% an Substanz enthalten.

Für alle diese Reaktionen ist das früher viel beliebte englische Format für Objektträger unbrauchbar. Man verwende Objektträger von mindestens 35 × 70 oder 40 × 76 mm Größe.

Am bestens tüpfelt man gleich eine Reihe von Tropfen in Abständen von mehreren Millimetern nebeneinander. Darunter kann man dann entweder eine andere zu untersuchende Lösung tüpfeln oder eine Vergleichslösung von bestimmter Konzentration. Hierdurch können sofort Schlüsse auf die Konzentration der unter-

suchten Lösung gezogen werden, da die Intensität der Farbbildung sehr charakteristisch ist. Man kann auch andere reagierende Substanzen daneben tröpfeln, kurz, die Methode nach jeder Richtung hin ausnützen und erweitern. Gerade das langsame Gegeneinander-Diffundieren mehrerer Tropfen gestattet einen vorzüglichen Überblick der sich abspielenden Vorgänge.

Die Tropfen sollen nicht mehr als 1 bis 3 mm Durchmesser haben; für die Schärfe der Reaktionen ist es um so besser, je kleinere Tropfen und je konzentriertere Probelösungen verwendet werden.

Die Bildung charakteristischer Kristalle, die früher für Mikronachweise von besonderer Bedeutung waren, gelingt ebenfalls bei bestimmten Reaktionen, erfordert aber etwas längere Zeit. Günstiger liegen die Verhältnisse für reine Farbreaktionen, die ja auch bei der Tüpfelanalyse auf Filtrierpapier von besonderer Brauchbarkeit sind[4].

2. Methode.

Die zu untersuchende Lösung wird auf der Ecke eines Objektträgers oder auf einem Uhrgläschen, eventuell unter Umrühren, rasch verdampft, so daß sich viele kleine Kristalle bilden. Objektträger oder Uhrglas hält man mit einer Cornett-Pinzette und schwenkt über einer Mikroflamme. Bisweilen empfiehlt sich ein Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure zur Herstellung möglichst leicht löslicher Chloride oder Nitrate. Läßt es die Menge der Kristalle irgendwie zu, so werden sie mit einem kleinen Achatpistill oder einem Glasstab so staubfein wie möglich zerkleinert (je nach der Menge auf einem Objektträger, einem Uhrglas oder einer Achatschale). Diesen Staub streut man mit einer Platinnadel oder mit einem Pinsel auf die Gallerte, und zwar durch leichtes Klopfen mit dem Zeigefinger auf den Pinsel. Bei ganz kleinen Mengen kratzt man das Kristallmehl mit einer Stahl- oder Platinnadel vom Uhrgläschen herunter. Es ist auf diese Weise leicht möglich, winzige Kristalle ziemlich gleichmäßig auf eine Gallerte aufzustäuben; sie lösen sich hier sofort und bilden die entsprechenden charakteristischen Färbungen. Die Größe der Kristalle kann außer-

[4] Vergl. hierzu F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (Leipzig 1931).

ordentlich gering sein, so daß die Feinheit der ersten Methode noch übertroffen wird.

Es lassen sich mit diesen Methoden nun sehr eindrucksvolle Resultate erzielen. Eine bildhafte Wiedergabe derselben durch Zeichnung oder Photographieren ist schwer möglich, da die wesentlichen Unterschiede vor allem in den verschiedenen Farben liegen. Erst in zweiter Linie kommt die Form der Tüpfelflecken für die Analyse in Frage. Immerhin ist der Habitus der Tüpfelflecke so differenziert, daß man auch daraus eindeutige Schlüsse auf die verschiedenen Substanzen ziehen kann. Beim weiteren Ausarbeiten der Methode wird hierauf genau so Rücksicht zu nehmen sein wie auf die verschiedenen Färbungen. Abb. 1 stellt das Bild eines Objekt-

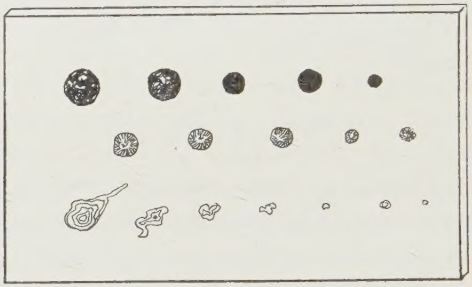


Abb. 1.

trägers dar mit Tüpfelflecken (in natürlicher Größe), die nach der ersten Methode erhalten wurden. Da das Bild einfarbig gehalten werden mußte, sind die Unterschiede dreier verschiedener Reaktionen nur durch die Schraffierung angegeben. Reihe 1 stellt Niederschläge von Ferrocyan-Eisen, Reihe 2 von Ferrocyan-Uran, Reihe 3 von Ferrocyan-Kupfer dar. In Wirklichkeit sind die Tüpfelflecke der Reihe 1 tiefblau gefärbt, die der Reihe 2 dunkelrot, die der Reihe 3 braun. Reihe 1 zeigt fast keine Differenzierung, Reihe 2 radiale Streifen und Reihe 3 Schichtungen ähnlich wie bei Stärkekörner. Dieselben drei Präparate nach der zweiten Methode aufgestäubt, zeigt Abb. 2 in ungefähr achtzigfacher Vergrößerung.

Man sieht, daß die Tüpfelflecke noch vielfach kleiner sein könnten, da sich ja die Vergrößerung ohne irgendwelche Schwierigkeiten weit höher treiben ließe. Es ist nur schwierig, noch kleinere Tüpfelflecke mit feinen Glasstäben oder dergleichen herzustellen. Die

Konzentration der zu untersuchenden Lösung, die das Eisen, respektive Uran oder Kupfer enthielt, betrug bei vorliegendem Versuche ein hundertstel Prozent. Nehmen wir an, daß der Inhalt des getüpfelten Tropfens 1 cmm beträgt (was aber reichlich hoch gegriffen ist), so wären in dem Tüpfeltropfen nur 0,1 γ Substanz enthalten gewesen. Da man bei den meisten Reaktionen mit der Konzentration der zu untersuchenden Lösung noch um mindestens

Abb. 2.

eine Zehnerpotenz heruntergehen kann, ist es möglich, mit dieser Methode ebenfalls außerordentlich geringe Substanzmengen zu erfassen.

Weitere Methoden.

Für manche Zwecke lassen sich die hier geschilderten Methoden beliebig abändern. Man kann z. B. Tropfen des Reagens und der Probelösung nebeneinander auf reine Gelatine setzen und gegeneinander diffundieren lassen. Sind zwei Reagenzien nötig, dann kann das eine in der Gallerte gelöst und das zweite neben die Substanz getröpfelt werden. Man kann die Substanz auch vorher auf dem Objektträger eindampfen und dann mit der Reaktionsgallerte überschichten usw. Die Methoden 1 und 2 reichen jedoch für die meisten Fälle aus.

Theoretisches.

Die sich hier abspielenden Vorgänge sind, wie schon eingangs erwähnt, Gegenstand mannigfacher Forschung gewesen. Besonders R. E. Liesegang hat sich um die Klärung der hier vorliegenden Verhältnisse sehr verdient gemacht.

Hier interessieren zunächst nur die grundlegenden Vorgänge.

Treffen sich in einer Gallerte zwei Lösungen, die zusammen eine unlösliche Verbindung liefern, so wächst der entstehende Niederschlag stets nach der Richtung der schwächer konzentrierten Lösung hin. Zwischen beiden bildet sich ein Niederschlag, der je nach seiner spezifischen Art sehr verschieden sein kann: von grobkörnigen kristallinischen Gebilden an über Kristallaggregate feinster Körnung bis zur Membran, die eine Differenzierung überhaupt nicht mehr erkennen läßt. Es kann der entstehende Körper aber auch gelöst bleiben und sich nur durch seine Farbe verraten.

Die Niederschläge haben je nach ihrer Porosität einen großen Einfluß auf den weiteren Verlauf der Diffusion.

Bei der ersten Methode wird ein Tropfen von sehr geringer Konzentration auf die Gallerte aufgebracht. Aus diesem Grunde kann auch die Konzentration des Reagens in der Gallerte sehr gering sein. Trotzdem wird seine lokale Konzentration stets die größere sein. Dieses aber ist für die Entstehung eines dichten Niederschlages günstig. Ein Tropfen Reagens von 1%iger Konzentration in 9 Tropfen Gallerte ergibt gegenüber einem Probetropfen von 0,01% eine zehnmal größere Konzentration. Aber selbst bei einer Konzentration von 0,01% überwiegt das Reagens stark, weil ja von ihm beliebig viel zur Verfügung steht und stets nach Verbrauch von allen Seiten sofort nachfundieren kann.

Bei der zweiten Methode besitzt der aufgestäubte Kristall der Gallerte gegenüber sozusagen einen Gehalt von 100%. Hier kann also auch das Reagens in der Gallerte viel konzentrierter sein. Im anderen Falle kann sich die entstehende Lösung zu weit ausbreiten und wird verbraucht, ehe die lokale Färbung dunkel genug geworden ist. Ein Tropfen konzentriertes Reagens und 10 Tropfen Gallerte ergeben meist die richtige Konzentration, die übrigens, wie die Praxis zeigt, in sehr weiten Grenzen schwanken kann. Am besten liegt der Fall, wenn zuerst die Substanz überwiegt und lang-

sam nach außen diffundiert. Es finden sich dann stets Zonen, in denen die Kristalle oder Färbungen am deutlichsten sind. Es sind auch die entstehenden löslichen Nebenprodukte zu berücksichtigen, die nach außen diffundieren und das Milieu weitgehend beeinflussen können. Oft geht die Diffusion nur langsam vor sich; aus diesem Grunde sind Präparate mit Glyzeringelatine sehr brauchbar, da sie nicht eintrocknen, so daß die sich abspielenden Vorgänge weitgehend ablaufen, bevor die Gallerte ausgetrocknet ist.

Stets bringe man bei der ersten Methode mehrere Tropfen an, denn die Reaktion wird manchmal durch unkontrollierbare kleine Keime in dem einen Tropfen viel deutlicher als in dem andern. Auch eine längere Beobachtung der Präparate über Tage hinaus kann zu guten Ergebnissen führen, da oft erst nach längerer Zeit nachträglich die Ausbildung guter Kristalle oder ein Wachstum der Farbkreise stattfindet.

Man braucht aber bei diesem Verfahren keineswegs ängstlich vorzugehen. Die entstehenden Farbflecke sind so intensiv, daß sie nicht übersehen werden können, auch reichen zur Beobachtung relativ schwache Vergrößerungen vollkommen aus.

Außerordentlich instruktive Resultate ergeben sich, wenn ein Kristallgemisch leicht löslicher Salze vorliegt. Sprüht man z. B. ein solches Gemisch von Eisen-, Kupfer- und Uransalzen auf eine Ferrocyankaligallerte, so erhält man alle drei Bestandteile in blauen, roten und braunen Einzelflecken nebeneinander. Nach dieser Richtung hin ist diese Methode noch sicher sehr ausbaufähig.

Dauerpräparate.

Beabsichtigt man von vornherein die Anlage von Dauerpräparaten, so arbeitet man mit kleineren Gelatinemengen, also 1 bis 2 Tropfen, die man nur so weit ausbreitet, daß man später nicht zuviel Überflüssiges fortnehmen muß.

Nach der Beendigung der Reaktion werden die Gelatinepräparate ausgewässert, eventuell mit Formalin gehärtet und dann getrocknet. Man gibt dann auf ein passendes Deckglas einen Tropfen Kanadabalsam oder Dammarharz, dreht um, bedeckt das Präparat und läßt (eventuell unter leichter Beschwerung) eintrocknen.

Bei Präparaten mit Glyzeringelatine kann man ebenfalls entwässern und trocknen oder man verschließt sofort mit einem Deckglas mit einem Tropfen Glyzeringelatine, die aber recht schwach erwärmt sein soll, um das Präparat nicht zu zerstören. Man entfernt den Überschuß sobald wie möglich mit Filtrierpapier, gerbt den Rand durch reichliches Bestreichen mit Formalin und umrandet zuerst mit Goldsize.

Alle Präparate können dann später mit dem üblichen Lackrand versehen werden.

Wird der Überschuß des Reagens nicht durch Auswaschen entfernt, so können nachträglich noch weitgehende Verwandlungen der Niederschläge eintreten. Sie können sich z. B. kolloidal lösen oder schrumpfen, pseudopodienartige Fortsätze bilden oder neue Niederschläge in Form von Ringen um die alten herum bilden usw. Es ist hier nicht der Platz, auf diese überaus interessanten Vorgänge einzugehen, die sicher noch weitgehend analytisch ausgewertet werden können.

Wie bei der Kristallfällung oder bei der Tüpfelanalyse auf Papier müssen natürlich auch für Tüpfelnachweise in Gallerten für alle Kationen und Anionen die besten und brauchbarsten Reaktionen erst im Laufe der Zeit zusammengestellt werden. Aber die meisten Reaktionen, besonders die der Tüpfelanalyse, soweit sie Farbreaktionen sind, lassen sich ohne weiteres auf die Gallertmethode übertragen.

Zusammenfassung.

Es wird als Unterlage für Tüpfelreaktionen eine Gallerte benutzt, die in den meisten Fällen das Reagens enthält.

Auf die Gallerte wird die zu untersuchende Lösung in ganz kleinen Tropfen aufgebracht oder als fein zerriebene Trockensubstanz aufgesprüht.

Es entstehen charakteristische Farbflecke oder Kristalle, auch von Mengen unter 1 γ und Bruchteilen hiervon bei kleinster Ausdehnung, so daß die Beobachtung am besten bei mäßiger Vergrößerung unter dem Mikroskop erfolgt.

Die fertigen Präparate können getrocknet und nach den bekannten Methoden in Dauerpräparate verwandelt werden.

Neuere Erfahrungen über die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Mikro-siedemethode.

Von

Alfred Rieche.

Aus dem Chem. Laborat. der Universität Erlangen.

(Eingelangt am 31. Mai 1932.)

Vor etwa sechs Jahren wurde ein Siedeapparat beschrieben[1], der auf folgendem Prinzip beruhte: Die in einem Kölbchen siedende Flüssigkeit spritzt im Gemisch mit Dampf aus einer Düse gegen die Kugel des Beckmann-Thermometers; die Flüssigkeit fällt in das Siedegefäß zurück, der Dampf kondensiert sich am Kühler, so daß ein ständiger Kreislauf von Dampf und Flüssigkeit vorliegt. Bei direkter Beheizung auf Asbestdrahtnetz mit einem Mikrobrenner unter Verwendung von 4 ccm Lösungsmittel ließ sich mit Hilfe dieses Apparats in 10 bis 15 Min. eine gute Konstanz des Siedepunktes erreichen.

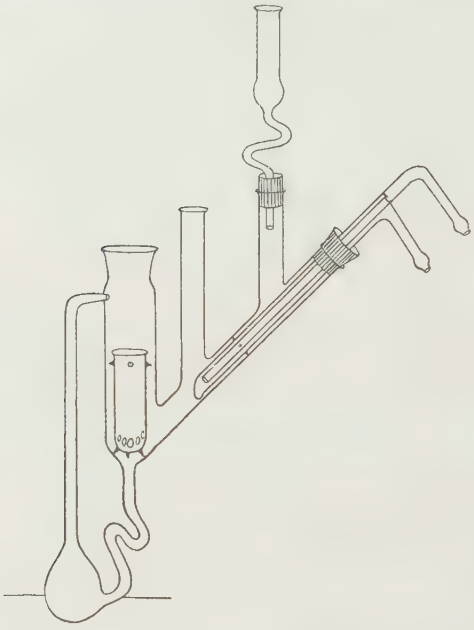
Später zeigte sich, daß bei Verwendung von Substanzen und Lösungsmitteln, die gegen Überhitzung empfindlich sind, zweckmäßiger mit einem kleinen Paraffinbade geheizt wird. Über diese Verbesserung wurde schon ausführlicher berichtet[2]. Unter Ausschluß des Tageslichtes konnten z. B. Chloroform und Schwefelkohlenstoff zwei Stunden lang fast völlig konstant im Sieden erhalten werden unter Schwankungen, die nicht über 0,003° C lagen. Um zu verhindern, daß die Flüssigkeit den umgekehrten Weg durch das Fallrohr hinauf nimmt, wurde ein kleiner Bremskegel eingesetzt. Später jedoch wurde für diesen Zweck ein Syphonverschluß

[1] B., **59**, 2181 (1926). Siehe auch: Pregl, Die quant. org. Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 235.

[2] Chem.-Ztg., **52**, 923 (1928).

eingebaut. Beim Arbeiten im Bade mußte dann aber die Apparatur schräg gelegt werden, um eine Beheizung des Syphons zu vermeiden.

Diese Unbequemlichkeit wird nun durch Verwendung des beistehend abgebildeten neuen Modells vermieden, welches den Syphonverschluß höher angeordnet trägt. Der ursprünglich vorhandene Innenring hat die Form eines unten geschlossenen, mit



seitlichen Öffnungen versehenen Becherchens erhalten. Dadurch können niemals heiße Spritzer aus dem Siedegefäß oder kalte Tropfen vom Kühler an das Thermometer gelangen.

Es seien auch noch Versuche erwähnt, die mit Apparaten unternommen wurden, deren Öffnung zur Vermeidung des Korkes mit einer Einstülpung versehen war, wie sie SUCHARDA und BOBRANSKY[3] bei ihrem Mikroapparat verwenden. Nach dem Einfüllen von etwas Quecksilber wird das Thermometer in die Einstülpung gesteckt, so daß also eine indirekte Beheizung des Thermometers stattfindet. Diese Anordnung hat sich bei unserem

[3] Chem.-Ztg., **51**, 568 (1927).

Siedeapparat nicht bewährt, da so der Hauptvorzug des Mikro-Beckmann-Thermometers — die geringe zu heizende Glas- und Quecksilbermasse — verlorengeht und feine Temperaturunterschiede nicht mehr so genau angezeigt werden wie bei direkter Beheizung des Thermometers.

Bei Verwendung eines mit Mikrobrenner geheizten kleinen Paraffinbades, das auf etwa 0.5° konstant gehalten werden soll, gibt das neue Modell[4] eine ausgezeichnete Konstanz des Siedepunktes. Allerdings vergehen hier 25 bis 30 Min. bis zur Erreichung konstanten Siedens. Dabei erwies sich auch Chlorbenzol als vorzüglich geeignetes Lösungsmittel, dessen Konstante zu K = 4370 ermittelt wurde (4 ccm = 4,424 g). Mit Pyridin konnte dagegen kein konstantes Sieden erreicht werden.

Die Badtemperatur liegt zweckmäßig etwa 25 bis 40° über dem Siedepunkt des Lösungsmittels. Das Siedegefäß wird so tief eingetaucht, wie Abbildung zeigt. Zur Isolierung gegen Luftströmungen wird der ganze Apparat lose in Zellstoffwatte eingehüllt. Die Düse soll stoßweise, aber in rascher Aufeinanderfolge spritzen. Siedet die Flüssigkeit im Syphon zu stark in die Höhe, so daß sich das Siedegefäß fast leert, so ist zu stark geheizt. Oft tritt diese Erscheinung erst nach Einwerfen der Substanz ein, da die Lösung leichter schäumt als das reine Lösungsmittel. Die Bestimmung ist dann bei tieferer Badtemperatur zu wiederholen.

Es genügt ein Substanzeinwurf, denn nach unseren Erfahrungen ist der erste Wert der beste. Auch verwende man nicht zu viel Substanz, da zu hohe Konzentration der Lösung leicht zu Überhitzungen führt. Die Substanz soll ferner in dem siedenden Lösungsmittel leicht löslich sein, da sie sonst an den kälteren Teilen des Apparats auskristallisiert. Die Einstellung des kleinen Beckmann-Thermometers nehmen wir folgendermaßen vor und vermeiden damit langwieriges Probieren: Zunächst wird durch Erwärmen über einer kleinen Flamme und Abkühlen etwa die Quecksilbermenge in die Kugel heruntergeholt, die einer Temperatur von zirka 10° unter dem Siedepunkt des zu verwendenden Lösungsmittels entspricht. Der Überschuß wird

[4] Der Apparat wird ausschließlich von der Firma Dr. Siebert u. Kühn, G. m. b. H., Cassel, hergestellt, die auch die kleinen Pregl-Beckmann-Thermometer liefert.

durch Umdrehen und Stoßen des Thermometers von der Hilfsskala entfernt. Darauf wird das überschüssige Quecksilber durch Einhängen des Thermometers in den Dampf des in einem kleinen Fraktionierkolben mit Kühler siedenden Lösungsmittels aus der Spitze der Kapillare ausgetrieben. Durch vorsichtiges Erwärmen hoch über einer kleinen, leuchtenden Flamme läßt man dann weiterhin zwei kleine Tröpfchen Quecksilber austreten und prüft die richtige Stellung wiederum im Fraktionierkolben im Dampf des Lösungsmittels.

Über den Nachweis von Fluor mit Hilfe von Tüpfelreaktionen.

Von

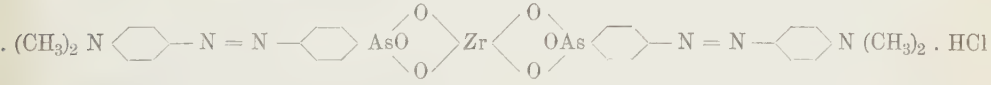
F. Feigl und E. Rajmann.

(Aus dem 2. Chemischen Universitäts-Laboratorium Wien.)

(Eingelangt am 6. Juni 1932.)

Für den Nachweis von Fluor in Form einer Tüpfelreaktion hat sich die von J. H. de Boer[1] beschriebene Methode der Umfärbung einer sauren rotvioletten Zirkon-Alizarinlösung durch Fluorion bewährt[2]. Diesem Nachweis liegt die Überführung des Zirkons aus der farbigen Alizarinverbindung in farbloses $[ZrF_6]''$-Ion unter Rückbildung von Alizarin zugrunde, da der Farbumschlag violettgelb gut wahrnehmbar ist.

Es war vorauszusehen, daß auch andere farbige Zirkonverbindungen in gleicher Weise wie die Zirkonalizarinverbindung zu reagieren vermögen und deshalb naheliegend, einen vor kurzem an dieser Stelle beschriebenen spezifischen Nachweis von Zirkon[3] hinsichtlich seiner Brauchbarkeit für den Nachweis von Fluor zu überprüfen. Der erwähnte Zirkonnachweis, der in Form einer Tüpfelreaktion auf mit dem Reagens imprägniertem Filtrierpapier durchführbar ist, beruht auf der Bildung eines braunen, in Säuren unlöslichen Zirkonsalzes der p-Dimethylaminoazophenylarsinsäure von der Zusammensetzung:



[1] Chem. Weekbl., **21**, 404 (1924).

[2] F. Pavelka, Mikrochemie, **VI**, 149 (1928); W. Biltz, Ausführung qualitativer Analysen (Leipzig 1930), S. 44; F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (Leipzig 1931), S. 262.

[3] F. Feigl, P. Krumholz und E. Rajmann, Mikrochemie, **IX**, 395 (1931).

Behandelt man das auf Filtrierpapier erzeugte Zirkonsalz mit fluorionhaltigen Lösungen, so erfolgt Zersetzung unter Bildung von farblosen $[ZrF_6]''$-Ionen und freier roter Azophenylarsinsäure; in diesem Falle ist also der Farbumschlag braun—rot für die Erkennung von Fluor beweisend. Dieser Farbumschlag ist auf einem mit dem Zirkonsalz imprägnierten Papier sehr deutlich und ein derart durchgeführter Tüpfelnachweis von Fluor ist etwa 80mal empfindlicher als der Fluornachweis auf Zirkonalizarinpapier; es stellt jedenfalls auch einen Vorteil dar, das gleiche Reagens (p-Dimethylaminoazophenylarsinsäure) sowohl für einen Zirkon- als auch für einen Fluornachweis verwenden zu können.

Ausführung:

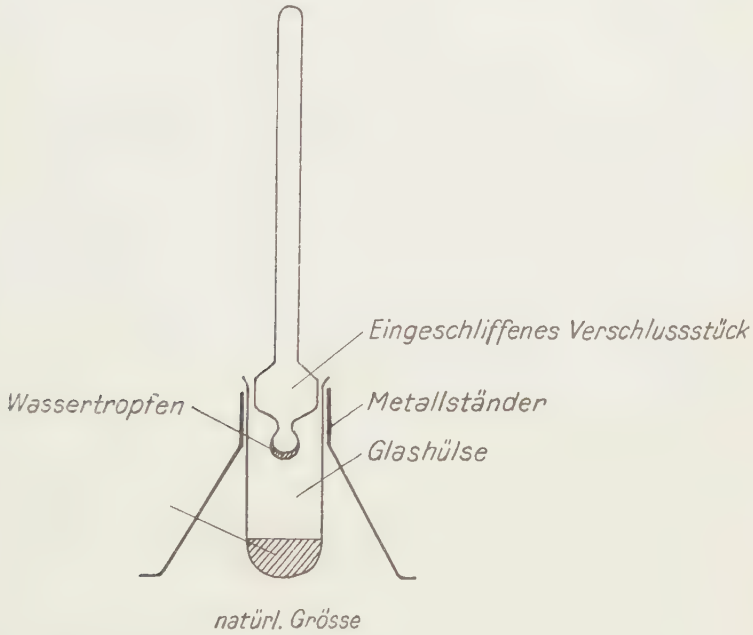
Drei Tropfen der Probelösung, die ja meist neutral oder alkalisch sein wird, säuert man auf der Tüpfelplatte oder in einem kleinen Porzellantiegelchen mit einem Tropfen 2 n Salzsäure an und bringt von dieser Mischung einen Tropfen auf das hellbraune Reagenspapier. Ist Fluor anwesend, so entsteht in der Mitte des Tüpfelfleckes eine farblose Stelle, um die der entbundene Azofarbstoff in einem scharf begrenzten roten Kreis angeschwemmt wird. Auf diese Weise sind noch in einem Tropfen der ursprünglichen Probe 0,25 γF nachweisbar, was einer Empfindlichkeit von 1 : 200.000 entspricht.

Die Beschaffenheit des Reagenspapiers ist von großem Einfluß auf die Empfindlichkeit; die folgende Imprägnierung hat sich am geeignetsten erwiesen:

Von p-Dimethylaminoazophenylarsinsäure wird mit einer Mischung von neun Teilen Alkohol und einem Teil konzentrierter Salzsäure eine 0,025%ige Lösung bereitet, in die man für einige Minuten Weißbandfilter (Schleicher-Schüll Nr. 589) einlegt. Nach dem Lufttrocknen wird das Papier in eine normal salzsaure Zirkonoxychloridlösung eingebracht, die in bezug auf Zr 0,01%ig ist, wobei sich das rosa Papier sofort braun färbt. Nach zehn Minuten wird es zunächst fünf Minuten lang mit kalter, dann fünf Minuten mit warmer (50° C) 2n-HCl, dann mit Wasser, schließlich mit Alkohol und Äther ausgespült und im Vakuum getrocknet.

Hinsichtlich einer Beeinträchtigung des Fluornachweises mittels

Zirkonazoarsinat gilt das gleiche wie beim Nachweis mit Zirkonalizarin: es stören solche Anionen, welche mit Zirkonion entweder unlösliche oder — in gleicher Weise wie das Fluorion — lösliche beständige Komplexverbindungen liefern, also Phosphat-, Arseniat-, Sulfat- und Thiosulfationen, doch ist die Beeinträchtigung der Empfindlichkeit der Reaktion durch Sulfation wesentlich geringer als beim Nachweis mit Zirkonalizarin. Man kann den Nachweis jedoch völlig eindeutig gestalten und auch an unlöslichen Verbin-



natürl. Grösse

dungen, Mineralien etc. verwenden, wenn man Fluor als Fluorwasserstoff entbindet, bezw. in $[H_2SiF_6]$ überführt und erst dann die Tüpfelreaktion ausführt. Hierzu eignet sich der vorstehend abgebildete Apparat, der bereits früher für die Durchführung verschiedener Nachweise empfohlen werden konnte[4]. Die Hülse des

[4] F. Feigl und P. Krumholz, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 1929, S. 83; Mikrochemie, **VIII**, 131 (1930); F. Feigl, Qualit. Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (Leipzig 1931), S. 121, 264, 287, 312; F. Feigl und E. Fränkel B. 65, 545 (1932).

trockenen Apparates wird mit einigen Körnchen der zu prüfenden Probe beschickt (von Flüssigkeiten läßt man 1 bis 2 Tropfen darin verdampfen), bringt einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu und setzt das Verschlußstück auf, an dessen Dorn man einen Tropfen verdünnte Salzsäure anbringt. Die Entwicklung von Fluorwasserstoff wird durch Erwärmung beschleunigt, was durch Aufstellung des Apparatchens auf einer erhitzten Asbestplatte leicht zu bewerkstelligen ist. Da durch zu langes Erwärmen beträchtliche Mengen Schwefelsäure in den Tropfen übergehen könnten, empfiehlt es sich, ein Kriställchen Weinsäure zuzusetzen und das Erhitzen einzustellen, wenn sich der Inhalt des Gefäßes bräunt. Nach etwa ein bis zwei Minuten langem Erwärmen betupft man mit dem am Dorn hängenden Tropfen ein Zirkon-azoarsinat imprägniertes Filtrierpapier. Auf vorstehend beschriebene Art konnte in einem Gemisch von reinstem geglühten Aluminiumoxyd und Kalziumfluorid 0,4 γCaF_2 neben 16.000 γAl_2O_3 erkannt werden, was einem Grenzverhältnis von 0,2 γF neben der 80.000fachen Menge eines Fremdstoffes entspricht.

Preliminary Paper on the Microchemical Identification of Caffeine.

By

Harry J. Sandrus[1] and Mary L. Willard.

(Contribution from The Pond Laboratory, The Pennsylvania State College).

(Eingelangt am 10. Juni 1932.)

The microchemical identification of caffeine has been a subject of considerable study: its many uses in Medicine[2], Surgery[3], and Bacteriology[4], make that substance one of importance. A number of methods for identifying caffeine are given in the literature: Wagenaar[5] lists seven reactions which he considers most significant for the distinction of caffeine: Stroup[6], and Autenrieth[7], as well as others, have devised tests which are dependent on color changes. Although these precipitations and tests are valuable as corroborative evidence, no one of them is sufficiently characteristic to serve as a positive identification.

Caffeine has the property of forming complex salts: Beilstein[8],

---

[1] From a thesis submitted to the Faculty of The School of Chemistry and Physics, The Pennsylvania State College as senior research in partial fulfilment of the requirements for the degree of Bachelor of Science in Chemistry.

[2] Pal, Caffeine. Wiener med. Wochenschr., **80**, 661/2 (1930).

[3] Miller, Caffeine in Thyroid Surgery. American Medicine, **35**, 30/4 (1929).

[4] Zanda, Action of Caffeine on Microorganisms. Arch. farmacol. sper., **43**, 277/88 (1927).

[5] Wagenaar, Microchemical Reaction of Caffeine. Pharm. Weekblad, **65**, 1344/9 (1928).

[6] Stroup, Chemical Tests to Distinguish between Caffeine and Theobromine. Amer. Druggist, **67**, 12-30 (1919).

[7] Autenrieth, The Detection of Poisons and Strong Drugs. Third Edition. Blakiston (1909).

[8] Beilstein, Organische Chemie. Third Edition, **3**, 957.

lists many such compounds, particularly those formed with metallic salts, halogen and organic acids; CALZOLARI[9] has prepared and analyzed a number of the metallic derivatives, including those of iron, nickel, cobalt, manganese and magensium; GOMBERG[10] prepared triple salts of caffeine, halogen acid and halogen, and found that in general, they were unstable and varied in composition; THOMSEN[11], ABELIN[12] and SCHOORL[13] describe other complex compounds which they have prepared and analyzed. Many of these complexes are crystalline, but not definite enough to permit determination of their crystallographic properties.

The identification of caffeine is rendered more difficult by the fact that the precipitates obtained with the usual alkaloidal reagents are not characteristic[14], and because the color tests are not sufficiently different from those obtained from similar substances to constitute proof of the presence or absence of caffeine. The composition of the complex obtained with any one reagent varies: thus, BEILSTEIN[8] lists several salts of each halogen acid, two each of gold chloride and platinum chloride, as well as various combinations of halogen and halogen acid. Water enters into the molecule in different proportions, while salts containing chloroform are known [15].

The purpose of this work is to endeavor to prepare complex compounds of caffeine, metallic salts and mineral acid, sufficiently characteristic to serve as a rapid, reliable identification of caffeine, and to describe the crystalline forms obtained with the various metallic salts as seen through the microscope.

---

[9] CALZOLARI, Compounds of Certain Hydrated Metallic salts with Caffeine. Gazetta, **42**, ii, 15/21 (1912).

[10] GOMBERG. Perhalides of Caffeine. Journ. Amer. chem. Soc. **XVIII** (1896).

[11] THOMSEN. Double Salts of Antimony Pentasulphide and Alkaloid Hydrochlorides. Oversigt o. d. Kgl. Danske Vidensk. Selskabs. Forhandl. 41/55 (1911).

[12] ABELIN. New Water-soluble Caffeine and Theophylline Compounds. Apoth.-Ztg. **34** 316/7 (1929).

[13] SCHOORL. Caffeine-salicyclic Acid, a Molecular Compound. Pharm. Weekblad. **66** 357/8 (1929).

[14] HAAS and HILL. Introduction to the Chemistry of Plant Products. Third Edition. **1** 277 LONGMANS (1921).

[15] SCAGLIARINI. Addition Compounds between Halides of Tin and Titanium. Atti. Accad. Lincei. **2** 269/74 (1925).

Experimental part.

Preparation of the Crystalline deposits: 1% solutions of metallic salts (generally the nitrate or chloride because of their better solubility) were added to equal volumes of 1% solutions of caffeine; two drops of acid, corresponding to that of the negative radical of the metallic salt, was added because it was found that the presence of an acid aided the formation of crystalline salts. These solutions were allowed to evaporate at approximately 25° C. That portion of the residue which deposited last was removed from the dish and preserved for examination.

Examination of the precipitates: The color, form and general appearance of the residues as they were obtained was observed and recorded. These substances were then examined under the microscope, using the following procedure: A small portion of the residue was placed on a slide, a drop of water added, the slide warmed slightly to aid solution, then set aside to cool. When the deposit began to form, the slide was placed on the microscope and examined for crystals; if the first attempt yielded no crystals, the slide was removed from the microscope, a drop of water added, warmed as before, allowed to cool, then re-examined. This procedure was repeated until crystals appeared, or until it became evident that none would appear.

Description of residues:

Sodium nitrate.caffeine.HNO_3 deposited as a white colorless mass with no apparent crystalline form; under the microscope, it appeared to consist of axial angular squares and bunches of fine colorless needles.

Magnesium nitrate.caffeine.HNO_3 evaporated to a white crystalline aggregate with a slight yellow tint, and showing evidence of being deliquescent; under magnification, it showed a colorless massive deposit mingled with long bladed needles.

Aluminumnitrate.caffeine.HNO_3 gave a residue consisting of colorless crystals incrusted with a yellowish-white powder; microscopic examination showed well-formed hexagonal plates, and bunches of fine, divergent needles (VII).

Potassium nitrate.caffeine.HNO_3 evaporated to a

white seemingly amorphous deposit; examination showed axial angular squares and bunches of colorless hair-like needles.

The residue from the calcium nitrate.caffeine.HNO_3 solution was a jelly-like mass, unsuited for further investigation.

Evaporation of the chromium nitrate.caffeine.HNO_3 solution left only a dark green, glassy deposit; under the microscope, it appeared as a solid cake, borken by irregular fissures, and short stout needles.

Manganous nitrate.caffeine.HNO_3 yielded a yellow-pink solution which did not evaporate further on prolonged exposure.

Ferric nitrate.caffeine.HNO_3 deposited as a dark, orange-red, crystalline, deliquescent residue; when magnified, it appeared as short, heavy, colorless needles.

Cobaltous nitrate.caffeine.HNO_3 gave a purple crystalline deposit; further examination showed crystals of indefinite form as well as very fine needles.

Nickelous nitrate.caffeine.HNO_3 evaporated to a green crystalline aggregate; magnification showed it to be composed of a jumbled crystalline mass mixed with long, acute needles.

Cupric nitrate.caffeine.HNO_3 gave a green-blue crystalline deposit; further study revealed small star-shaped figures and divergent needles.

The zinc chloride.caffeine.HCL solution gave a residue which constited of a colorless jelly-like mass, not appropriate for further study.

Strontium nitrate.caffeine.HNO_3 evaporated to large colorless crystals mixed with a white earthy powder; microscopic inspection showed crested forms, cross-shaped figures and bunches of needles radiating from a common center (VIII).

Palladous chloride.caffeine.HCL gave a precipitate almost instantly on the addition of the caffeine solution; the residue was a light yellow powder; under the microscope, it appeared as very fine needles, often arranged in star-shaped groups.

Silver nitrate.caffeine.HNO_3 evaporated to a grayish powdery residue, apparently amorphous; when magnified, it appeared as six-sided crystals traversed by irregular fissures, and dark bluish masses from which projected short, fine needles (II).

Stanous chloride.caffeine.HCL deposited as a yellowishwhite partially deliquescent residue; microscope study showed only a dark, amorphous mass.

Barium nitrate.caffeine.HNO_3 gave colorless crystals mixed with a white powder; further observation revealed wellformed five- and six-sided crystals, sometimes overlaid with long parallel needles (III).

The platinous chloride.caffeine.HCL residue consisted of an orange-red powder partially incrusted with a reddish deposit: magnification brought out rosettes and irregular cruciform and leaf-like figures (V).

The gold chloride.caffeine.HCL solution evaporated to a dark, yellowish, powdery substance; examination revealed characteristic bunches of fine divergent needles.

Mercuric nitrate.caffeine.HNO_3 gave a deposit of fine white needles, incrusted with a white powder; under the microscope, it appeared as six-sided plates, long straight interlaced rods, and radiating needles (IV).

The residue from the Thallous nitrate.caffeine.HNO_3 solution was a crystalline aggregate; when viewed through the microscope, the deposit appeared to consist of well-formed rhombic crystals, cruciform figures and divergent needles (I).

Bismuth nitrate.caffeine.HNO_3 evaporated to a white, amorphous deposit: further study revealed hexagonal plates, irregular reticulated rods, and radiating needles (VI).

Uranium acetate.caffeine.$C_2H_4O_2$ gave a residue of bright yellow powder; it appeared as short, greenish-yellow needles when examined under the microscope.

Summary and conclusions.

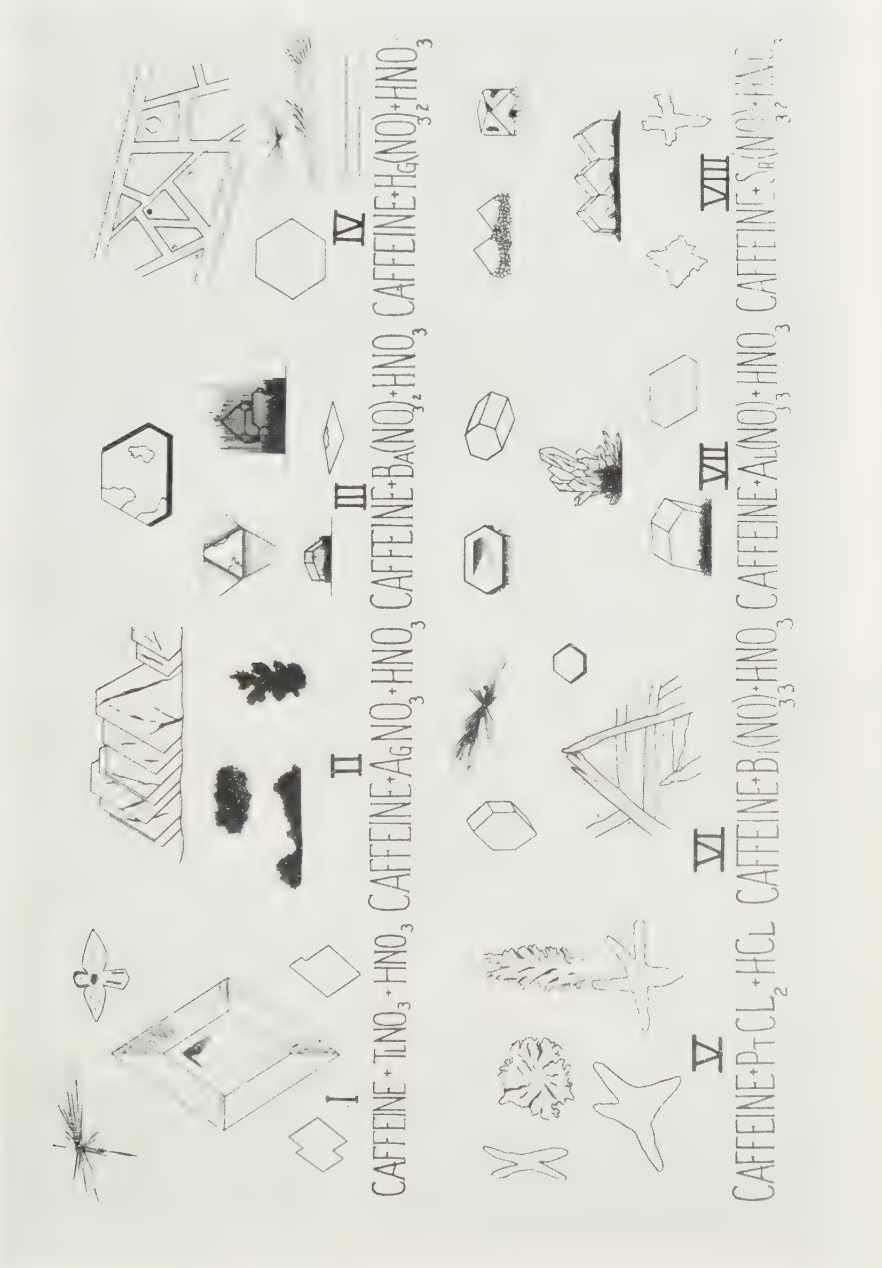
(1) Twenty-three residues obtained by evaporating mixed solutions of caffeine and metallic salts in the presence of an acid have been prepared and described. The most characteristic and best crystallized precipitates were obtained with aluminum nitrate, strontium nitrate, silver nitrate, platinous chloride, mercuric nitrate, thallous nitrate, bismuth nitrate and barium nitrate. These, upon further examination and analysis of the complexes, might be used to identify caffeine.

(2) No precipitates were obtained with caffeine in the presence of acid with the following metallic salts; calcium nitrate, manganous nitrate and zinc chloride.

(3) It was noted that palladous chloride caused the precipitation of caffeine almost instantly. This test will be examined further to determine whether caffeine might be used as a quantitative precipitating agent for palladium.

(4) Due to the constant appearance of needles and hexagonal plates, caffeine apparently assumes two forms or habits. This fact will be investigated further.

Harry J. Sandrus and Mary L. Willard. Preliminary Paper on the Microchemical Identification of Caffeine.



Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Novocain durch Fällung.

Die Fällung ist nach meiner Erfahrung ein sehr schönes Mittel, das Novocain in prachtvollen Kristallen zu erhalten. Hierzu benutzt man die Eigenschaft, daß Novocain in Wasser sehr löslich ist, aber viel weniger löslich in einer starken Lösung von Ammoniumchlorid.

Obwohl auch andere Chloride oder Bromide der Alkalimetalle schnell und sicher zum Ziele führen, so besteht doch kein Anlaß, sie dem Ammoniumchlorid vorzuziehen, das immer eine tadellose Kristallisation hervorbringt. Die Kristalle bestehen aus sehr schönen schrägeckigen, sehr dünnen Platten, im polarisierten Lichte schöne Interferenzfarben zeigend, mit Gipsplatte kombiniert zeigen sie Farben erster Ordnung. Die Schrägecken haben alle eine Topfecke von 60° und löschen aus in Diagonalrichtung, Substraktionsfarben in Längsrichtung des Kristalls. Mit Ammoniumbromid bildet sich infolge schneller Fällung eine Kette von Kristallen, oft mit einer sägeförmigen Struktur.

Die schöne Kristallisation ist genügend empfindlich, denn aus einer 2%-Lösung wird sogleich das Novocain schön kristallinisch ausgefällt.

Bei noch größeren Verdünnungen fallen die Kristalle klein aus oder erscheinen erst nach dem Eintrocknen.

Prachtvoll ist das Phänomen bei Anwendung von polarisiertem Licht, hierbei scheint es, als ob die dunklen regulären Kristalle sich in prachtvolle, schön leuchtende Kristalle verwandeln; man sieht also ein nicht leuchtendes Reagens neben einem hell leuchtenden Reaktionsprodukt.

Erfassungsgrenze 0,1 mg (1 : 50).

Kristallbildung mit Goldsalzen.

Nach Mitteilung von Grutterink[1] wird eine Novocainlösung sogleich getrübt durch Zugabe von Gold-, Platin- oder Mercurisalzlösungen; aber es bilden sich keine Kristalle, ebensowenig mit Pikrinsäure und Pikrolonsäure.

Nach meiner Feststellung kann man dagegen mit diesen Lösun-

[1] Grutterink, Diss., Bern 1910; Ztschr. analyt Chem., **51**, 214 (1912).

gen schöne Kristallreaktionen bekommen, wenn man verdünnte Salzsäure als hemmendes Mittel hinzufügt. Sobald aber zu der klaren Lösung einige Körner Natriumazetat hinzugefügt werden, kristallisiert das Goldsalz der Novocainbase aus. Auch AMELINK[2] erwähnt die Kristallisation in salzsaurer Lösung; nach ihm wird aber ein Teil der Säure abgedampft. Die Kristalle sind stark anisotrop und meist farnblattähnlich ausgebildet. Ein Zusatz von Natriumbromid hat zur Folge, daß die Kristalle dunkelbraun und blumenartig ausgebildet werden.

Kristallbildung mit Platinsalzen.

AMELINK empfiehlt mit Recht die Hinzufügung einer ganz kleinen Menge der Platinsalzlösung, die Veranlassung gibt zur Bildung von farnblattähnlichen Kristallen.

Ein Übermaß des Reagens schadet der Reaktion sehr und vermag sogar sie ganz zu verhindern.

Erfassungsgrenze: 0,01 mg (1 : 1000).

Kristallbildung mit Quecksilbersalzen.

Im Gegensatz zu der Mitteilung von AMELINK[3] kann man die schönen blockförmigen Kristalle des Quecksilbersalzes in dem anfänglich amorphen Niederschlag sogleich beobachten. Ein Zusatz von Salzsäure ist nicht unbedingt notwendig, die Kristallbildung wird sogar dadurch verringert, weil die Kristalle in Mineralsäure löslich sind. Schöne Kristalle kann man erhalten, wenn man eine Novocainlösung mit einer Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, den entstandenen Niederschlag in verdünnter Salzsäure löst und zu der klaren oder fast klaren Flüssigkeit ein Körnchen Natriumazetat hinzufügt. Sofort entstehen prachtvolle Kristalle mit zugespitztem Ende, mehrfach wie ein Gitter zusammenverwachsen, oder wie Halme ineinandergeschoben, wodurch der ganze Kristallkomplex in schönen Interferenzfarben hervortritt.

Erfassungsgrenze: 0,025 mg (1 : 1000).

[2] AMELINK, Diss., Utrecht 1928, 99.
[3] AMELINK, Diss., Utrecht 1928, 100.

Kristallbildung mit Pikrolonsäure.

Mit diesem Reagens entstehen Sterne, die oft miteinander zu Büscheln verwachsen sind, schön anisotrop und schräg auslöschend.

Mit Vorteil kann man statt Pikrolonsäure das besser lösliche Ammoniumsalz dieser Säure anwenden.

Erfassungsgrenze: 0,025 mg (1 : 1000).

Kristallbildung mit Pikrinsäure.

Im Gegensatz zu der Meinung von GRUTTERINK kann man auch mit Pikrinsäure oder noch besser mit Ammoniumpikratlösung eine schöne Kristallisation von Novocainpikrat bekommen.

Im Anfang entsteht eine amorphe Fällung, die sich bald zu schönen blockförmigen, rechts auslöschenden Kristallen ändert. Bei größeren Verdünnungen ist es empfehlenswert, die Reaktion durch Reiben zu beschleunigen.

Erfassungsgrenze: 0,02 mg.

Kristallbildung mit Alkalibichromatlösung.

Mit einer Lösung von Kaliumbichromat entstehen direkt prachtvolle Kristalle mit einer Topfecke von 78°, schön auslöschend in Diagonalrichtung, prachtvolle Additionsfarben in Längsrichtung des Kristalls.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist völlig genügend.

Eine Lösung 1: 30 reagiert sofort, größere Verdünnungen erst nach einiger Zeit. Kratzen oder Reiben befördert die Bildung der Kristalle.

Erfassungsgrenze: 0,025 mg (1 : 100).

Kristallbildung mit Bromwasser.

Mit Bromwasser entstehen sofort schöne Kristalle, anfänglich färbt sich die Lösung gelb, bald geht die amorphe Fällung in schöne, rechts auslöschende Büschel über; sie geben Substraktionsfarben in Längsrichtung des Kristalls.

Erfassungsgrenze: 0,001 mg (1 : 1000).

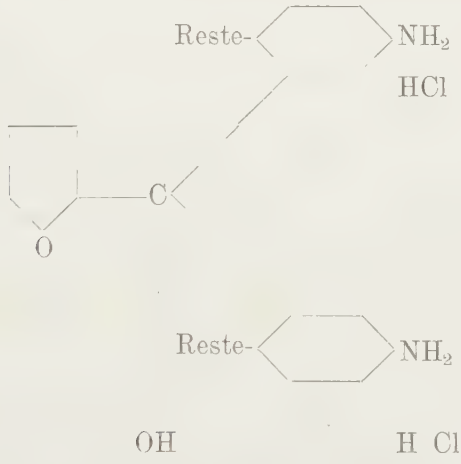
Auch kann man, besonders bei großen Verdünnungen, die Lösung mit einer Lösung von Kaliumbromid und Kaliumbromat versetzen,

dann mittels eines Deckglases abdecken und ganz vorsichtig einen Tropfen verdünnter Salzsäure zufließen lassen. Die charakteristischen Kristalle bilden sich sofort, während die Linse und die Metallteile des Mikroskops soviel wie möglich gegen überflüssige Bromdämpfe geschützt werden.

Farbstoffbildung mit Furfurol.

Mit diesem zyklischen Aldehyd bildet sich unter spontaner Kondensation ein schöner Farbstoff, der den Triphenylmethanfarbstoffen, wie Fuchsin, Malachitgrün u. a., völlig zu vergleichen ist.

Das C-Atom der Karbonylgruppe des zyklischen Aldehyds wird hierbei die Achse, um welche die färbenden Komplexe geordnet werden, so daß allem Anscheine nach die Farbstoffbildung wie folgt stattfindet:



Eine derartige Kondensation führt also zur Bildung eines Diphenylfurylmethanfarbstoffes. Diese Besonderheit des Novocains kann vorteilhaft benützt werden, um diese Verbindung, unter Anwendung eines besonderen Lösungsmittels, mittels einer schönen mikrochemischen Reaktion zu identifizieren.

Es ist notwendig, hierbei ein Einbettungsmittel zu wählen, in dem sich die Kristalle des Novocains nur sporadisch und das Furburol ganz gut löst.

Als solches eignet sich vorzüglich die Ölsäure, die das Furfurol in fast jeder Menge und das Novocain fast gar nicht zu lösen vermag.

Am besten eignet sich eine 15%ige Lösung des Furfurols in Ölsäure, in welcher alle Kristalle nach kurzer Zeit mit intensiv roten Flecken oder Tüpfeln überdeckt werden.

Hierbei hat man auch den Vorteil, daß die Novocainkristalle ganz intakt bleiben, also daß ihre charakteristische Form nicht durch Lösung beschädigt wird. Außerdem kann man das schöne Phänomen wahrnehmen, daß eine Farbstoffbildung auf den Kristallen stattfindet, wodurch ein ganz besonderes Bild erlangt wird. Auch die Kristallform der meisten Novocainkristalle ist kennzeichnend (mit Topfecke von 120°).

Bei Zusatz von 15% Furfurol ist die Konzentration noch nicht derartig, daß eine merkliche Verflüssigung der Kristalle stattfindet.

Nach geraumer Zeit werden bisweilen einige der Kristalle in Ölsäure-Furfurol rotbraun gefärbt, weil sie von rotbraunen kleinen, halbverflüssigten Nädelchen verdeckt werden. Die rote oder rotbraune Farbe kann sich aber tagelang erhalten.

Eine Erwähnung der Erfassungsgrenze hat hierbei wenig Bedeutung, weil sogar das kleinste Flitterchen des Novocains mit Ölsäure-Furfurol intensiv rot wird. Der große Vorteil einer solchen Ausführung der Reaktion ist, daß man in wenigen Minuten mit unzweifelhafter Sicherheit zu kontrollieren vermag, ob eine Probe sogenanntes „Novocain" auch wirklich zu 100% aus Novocain besteht und nicht mit einigen Prozenten eines anderen, nicht färbenden Stoffes verunreinigt ist.

Mittels eines Tropfens Ölsäure-Furfurol kann man also direkt die Reinheit eines Produktes verifizieren und eine mögliche Verfälschung mit anderen Salzen (Kokainsalze u. a.) entdecken.

Besonders für die Überwachung des Schleichhandels, wobei oft Novocain, mit Kokainsalz gemengt, als „Kokain" gehandelt oder Kokain unter dem Decknamen „Novocain" verkauft wird, ist diese Reaktion sehr wichtig, da sich damit eine schnelle und unzweideutige Entscheidung treffen läßt.

Zur Bekämpfung des geheimen und verhängnisvollen Kokainhandels kann diese Ölsäure-Furfurol-Reaktion ohne Zweifel gute

Dienste leisten, weil sie ein zweifelfreies, schnelles Resultat gibt, während die ganze Ausführung auf die einfachsten Manipulationen zurückgeführt ist.

Nicht allein bei mikroskopischer Vergrößerung, vielmehr bereits mit einer Lupe kann die totale oder teilweise Färbung der Kristalle leicht kontrolliert werden.

Eine andere (trockne) Methode wird folgendermaßen ausgeführt: Die trocknen Kristalle werden mit einem Glasring verdeckt und dann ein Deckglas oder eine kleine Glasplatte aufgelegt, die mit einem Tropfen Furfurol versehen ist.

Die Kristalle befinden sich also nach kurzer Zeit in einer Atmosphäre von Furfuroldämpfen. Bald sind auch hier die Kristalle gefleckt und getüpfelt; hierbei findet aber fast immer Verflüssigung der Kristalle statt, so daß die Ausführung mit Ölsäure vorzuziehen ist, weil die Kristallformen hierbei schön erhalten bleiben. Die Farbstoffbildung der zyklischen Aldehyde mit aromatischen Aminen wird manchmal in der Literatur genannt. CHALMOT[4] und EKKERT[5] geben die Färbung von Furfurol und Anilin an, BEHRENS[6] erwähnt die Rotfärbung von den Aminoderivaten der Benzoesäure mit Furfurol. Neuerdings hat SANCHEZ[7] diese Farbreaktion beschrieben, um auf diese Weise einige Derivate aromatischer Amine von anderen Salzen zu unterscheiden.

Eine derartige Rotfärbung kann man als mikrochemische Reaktion nur bei Anwendung von Ölsäure-Furfurol benutzen.

Kristallbildung mit Alkaliperchlorat.

DÉNIGÈS[8] empfiehlt, ein wenig Novocain mit 5% Natriumperchloratlösung zu versetzen. Nach seiner Mitteilung erkennt man unter dem Mikroskope lichtbrechende Körperchen, die bald in Kristalle von Novocainperchlorat übergehen.

Die Kristalle des Perchlorats sind sehr charakteristisch, sie

[4] CHALMOT, Amer. chem. Journ., **15**, 276 (1893).

[5] EKKERT, Pharmaz. Zentralhalle, **69**, 616 (1928).

[6] BEHRENS-KLEY, Org. Mikroch. Anal., S. 369.

[7] SANCHEZ, Anals. Asoc. Quim. Argent., **13**, 431 (1925); Ref.: Chem. Centralbl., **97**, II, 278 (1926); Ref.: Chem. Abstract, **20**, 2300 (1926).

[8] DÉNIGÈS, Repert. d. Pharm., **81**, 35 (1925); Pharmaz. Zentralhalle, **66**, 540 (1925).

bilden schöne, schräg abgestumpfte, massive Prismen mit Ecken von 74°, schräg auslöschend unter 35°.

Erfassungsgrenze: 0,05 mg (1 : 50).

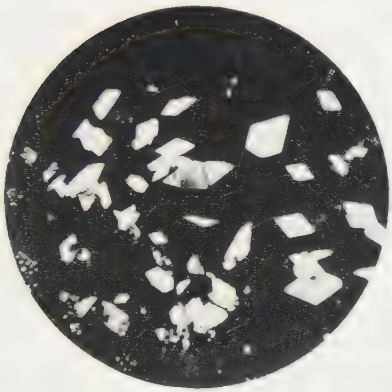
Rosenthaler[9] nennt nachher noch die Kristallisation mit Diaminotetranitrokobaltikalium, das Reagens gibt nach energischem Reiben ein Kristallbild von breiten, zu Büscheln vereinten Stäbchen.

Grutterink[10] erwähnt als weiteres mikrochemisches Reagens noch die Dinitrobenzoesäure (dichroitische, stark anisotrope Prismen) und Trinitrobenzoesäure (polarisierende Nadeln).

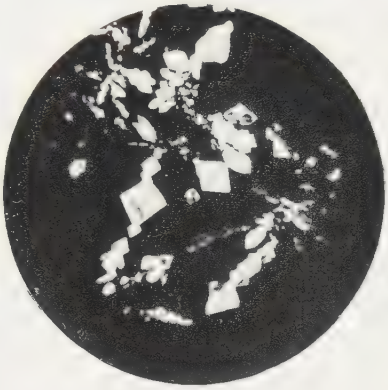
[9] Rosenthaler, Schw. Apoth. Ztg., **61**, 117 (1923); Ref.: Ztschr. analyt. Chem., **64**, 452 (1924).

[10] Grutterink, Diss., Bern 1910; Ref.: Ztschr. analyt. Chem., **51**, 214 (1912).

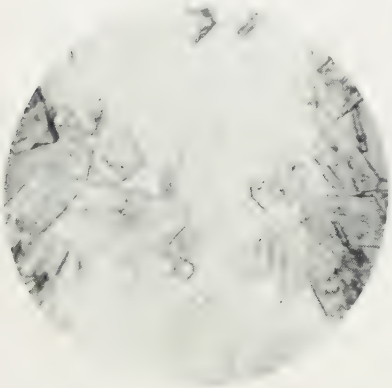
M. Wagenaar. Der mikrochemische Nachweis von Novocain.



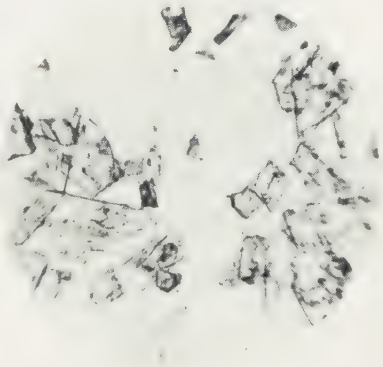
Novocain, mittels Ammoniumchlorid gefällt.
Bild im polarisierten Lichte.



Kristallbildung mit Kaliumbichromat im polarisierten Lichte.



Kristalle von Novocain in Ölsäure-Furfurol, sofort nach Einbettung. Der Farbstoff hat sich noch nicht gebildet.



Dasselbe Kristallbild 10 Minuten später. Die Kristalle sind jetzt mit Farbstofftüpfeln bedeckt.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Note on the Influence of Electrical Charge in Micro-Gravimetric Analysis.

By

Warren M. Sperry.

Contribution from the Chemical Laboratory, Babies Hospital, Department of Diseases of Children, College of Physicians and Surgeons, Columbia University, New York.

(Eingelangt am 17. Juni 1932.)

In the course of a series of micro-gravimetric determinations evidence has been obtained indicating that Pyrex glass is unsuitable for weighing on the micro balance, due to the tenacity with which it holds an electrical charge. Since this phenomenon may not be generally known, it seems desirable to bring it to the attention of other investigators.

Pyrex centrifuge tubes 58–60 mm. long, 15 mm. in diameter, having a wall thickness of about 1,0 mm., and weighing on the average about 6,0 gm. were washed (1) with cleaning mixture, water, alcohol, and residue-free ether, or (2) with cleaning mixture and water alone. They were dried (1) in a water bath or (2) in an oven at 125° C. The external surface was wiped clean with a towel or chamois, and the tubes were allowed to stand in a copper rack in the open for varying periods of time before weighing. The last step in this procedure is equivalent to the treatment of the absorption tubes in the micro combustion of Pregl.

In most instances tubes thus prepared showed an apparent loss in weight after being placed on the balance pan. This decrease in some cases was small and constant weight was obtained in a very few minutes; but in other cases the loss was large, reaching 0,5 mg. or more, and even after 20 minutes to one-half hour constant weight was not obtained. The difference seemed to be associated with atmo-

sheric conditions since all tubes weighed on the same day reacted similarly. Later it was found that soda-lime glass tubes (Kimball) of the same size and dried under the same conditions showed constant weight at once. It is possible to remove such tubes after weighing, wipe them vigorously with chamois, and in a few minutes obtain the same weight within 0,01 mg.

It was suspected from the start that the difficulty with the Pyrex tubes was due to electrical charge and attempts were made to allow them to discharge by long standing. Even after 48 hours or more they apparently lost weight after being placed on the balance pan, in most cases. Pitchblende was kept in the balance for the purpose of removing charges: it was probably due to the slow functioning of this substance that the loss in weight took place. However, even when the tubes were allowed to stand within a few mm. of pitchblende or were placed in the balance for a considerable time before weighing, the phenomenon occurred. It may be added that the soft-glass absorption tubes and filtering tubes used in the Pregl methods never show any loss of weight, but rather have a slight tendency to increase in weight for a few minutes after being placed on the balance pan.

That the effect was due to an electrical charge was shown rather definitely by pressing the finger firmly against the bottom of the tube for a few seconds before weighing. Constant weight usually was obtained immediately after this procedure. This finding is in agreement with an observation made some years ago that Pyrex flasks of 200-cc. capacity, when wiped vigorously before weighing, might give erratic weigths. When the flasks were touched with the finger, the difficulty disappeared. Frequently a definite spark was drawn.

It appears that the use of Pyrex glass or other borosilicate glass of similar composition is contra-indicated in micro-gravimetric analysis. At least it is necessary to take special precautions to avoid or remove electrical charges where such glass must be employed.

Bemerkungen zur Mikro-Methoxyl-bestimmung.

Von

Viktor Bruckner.

Aus dem I. Chem. Institut der Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität Szeged, Ungarn.

(Eingelangt am 20. Juni 1932.)

Seitdem die Pregl'sche Mikro-Methoxylbestimmungsmethode bekannt wurde, fehlte es nicht an kritischen Bemerkungen, daß sie allgemein zu niedrige Werte liefert. A. Friedrich[1] konnte zeigen, daß die eindeutigen Abweichungen einerseits auf die unvollständige Umsetzung des Methyljodids mit der alkoholischen Silbernitratlösung zurückzuführen sind, anderseits aber darauf beruhen, daß die Aufspaltung der Methoxylgruppen bei der üblichen Einwirkungsweise nicht immer quantitativ verläuft. Der erstgenannte Fehler wurde mit der Einführung eines Korrektionsfaktors (= 0,12 mg als Addent zum Gewicht des Jodsilbers) beseitigt, letzterer durch vollkommene Lösung der Substanz vor Zugabe der Jodwasserstoffsäure. Dieser Umstand machte es erforderlich, die bei der Substanzeinwaage gebräuchliche Zinnhülse auszuschalten und die Wägung und Einführung der Substanz in Pillenform vorzunehmen.

G. M. Ware[2] berichtete, daß man auch nach der durch A. Friedrich angegebenen Arbeitsweise nur dann befriedigende Resultate erhält, wenn die Substanz nicht mehr als zwei Methoxylgruppen auf ein Molekül enthält. Substanzen mit mehr als zwei Methoxylgruppen liefern nur bei Anwendung einer Jodwasserstoffsäure mit einer Dichte von 1,96 richtige Resultate.

Der nachstehende Bericht hat den Zweck, einige Erfahrungen, die

[1] Ztschr. physiol. Chem. **163**, 141 (1927).

[2] Mikrochemie, **VIII**, 352 (1930).

ich bei zahlreichen Mikromethoxylbestimmungen gemacht habe, kurz bekanntzugeben; hierzu veranlassen mich besonders zwei Umstände. Zunächst ist nach meinen Erfahrungen eine verallgemeinernde Schlußziehung aus den Experimentalbefunden von G. M. WARE nicht zulässig. Ferner sind auch in einem neu erschienenen Fachwerk[3] die erwähnten kritischen Bemerkungen über die Mikromethoxylbestimmung scheinbar nicht genügend beachtet worden.

Es soll zunächst die zweckmäßigste Art der Substanzeinwaage besprochen werden. Ich kann ganz entschieden betonen, daß die Einwaage in Zinnhülsen unbedingt aufzugeben ist, da sie fast

Einwaage-Glaskelch (zweifach vergrößert).

immer zu niedrige Resultate zur Folge hat. Führt man die Substanz in einer offenen, also nicht zusammengerollten Zinnhülse in den Apparat ein und löst dann die Substanz noch vor Zugabe der Jodwasserstoffsäure in Essigsäureanhydrid und Phenol auf, so erhält man genaue Resultate. Da das Pillenpressen immerhin eine gewisse Umständlichkeit darstellt, weiterhin auch die Frage der Einwaage flüssiger Substanzen gelöst werden sollte, verwendete ich zur Substanzeinwaage kleine Glaskelche, die gegebenenfalls auch mit passenden Kappen versehen werden können. Man kann diese sehr leicht anfertigen, wobei darauf zu achten ist, daß ihre Sohle nicht flachgepreßt werde, sondern ausgehöhlt bleibe, wodurch sie sicher stehen und nicht leicht umkippen. Ihre Dimensionen, die aus nebenstehender Abbildung ersichtlich sind, wurden so gewählt, daß sie in den PREGL'schen Apparat durch das seit-

[3] Siehe C. WEYGAND: „Quantitative analytische Mikromethode der organischen Chemie in vergleichender Darstellung". Leipzig 1931. Seite 198.

liche Ansatzrohr ohne Schwierigkeit eingeführt werden können. Um das etwaige Ausstäuben leichter Substanzen beim Hinabgleitenlassen des Glaskelches im Ansatzrohr zu verhindern, wurde die gewogene Substanz mit Hilfe eines Kapillartropfrohres mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid (oder Propionsäureanhydrid — vergleiche später) durchfeuchtet. Der Glaskelch kann bei seinem Stiel mit der Platinspitzenpinzette gut erfaßt werden, so daß die Einwaage sicher und mit größter Zuverlässigkeit erfolgen kann. Vor Gebrauch wird der Kelch im Reagenzrohr mit Schwefelsäure-Chromsäure kurz ausgekocht, beim Stiel mit der Platinspitzenpinzette erfaßt, mit Wasser und Alkohol abgespült und einige Minuten im Regenerierungsblock bei 100 bis 120° C getrocknet.

Es sei gleich erwähnt, daß ich die Einführung von wenig Zinn (10 bis 15 mg) in Form eines aus einer Folie zusammengerollten Kügelchens — wie dies A. Friedrich empfohlen hat[4] — zwecks Erreichung eines gleichmäßigen Siedens für sehr vorteilhaft gefunden habe. Beschwerden, die sich auf die schädliche Herabsetzung der Jodwasserstoffsäurekonzentration beziehen, sind nach meinen Versuchsergebnissen (ich führte bei sämtlichen Versuchen auch Zinn ein) nicht aufrechtzuerhalten, selbstverständlich nur dann nicht, wenn die Substanzeinwaage im Glaskelch oder in Pillenform — und nicht in einer nachher zusammengerollten Zinnhülse — vorgenommen wurde.

Ich halte es unbedingt für empfehlenswert — wie dies schon von anderer Seite betont wurde — die Substanz vor Zugabe der Jodwasserstoffsäure in Lösung zu bringen. Da Phenol nicht immer genügt, soll man stets auch Essigsäureanhydrid (gegebenenfalls Propionsäureanhydrid) verwenden und, wenn nötig, die vollkommene Auflösung der Substanz durch gelindes Erwärmen bewirken. Ich verwendete bei meinen Bestimmungen zur Lösung der Substanz im allgemeinen 0,1 bis 0,2 g Phenol und 0,1 ccm Essigsäureanhydrid.

Was die Bemerkung von G. M. Ware[6] betrifft, so möchte ich

[4] a. a. O.

[5] H. Meyer, „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen". Berlin 1922. Seite 906.

[6] a. a. O.

auf die allgemein bekannte Tatsache hinweisen, daß die leichte und quantitative Aufspaltbarkeit der Methoxylgruppen auf Einwirkung von Jodwasserstoffsäure im allgemeinen wohl sicherlich nicht von der Anzahl der Methoxylgruppen, sondern eher von deren Stellung abhängt, bezw. eine spezifische Eigenschaft der Substanz selbst ist. Ich glaube, daß die Verwendung von Jodwasserstoffsäure mit der Dichte 1,96 zu entbehren ist, wenn auf das vollkommene Auflösen der Substanz vor Zugabe der Jodwasserstoffsäure stets großes Gewicht gelegt wird. Beleganalysen von Substanzen mit einer Methoxylzahl von 1 bis 6 zeigten dies ganz deutlich. Am klarsten trat dies bei Substanz 4[7] hervor, bei der nur nach Lösen in ein Gemisch von Phenol und Propionsäureanhydrid (nicht aber Essigsäureanhydrid) korrekte Werte gefunden wurden (siehe Analysen 7 bis 10). Die experimentellen Befunde von G. M. Ware beziehen sich eben auf spezielle Substanzen, bei denen die Aufspaltung der Methoxylgruppen besonders schwer vor sich zu gehen scheint. Vielleicht würde auch hier das Lösen der Substanz in Propionsäureanhydrid und viel Phenol die Verwendung einer Jodwasserstoffsäure mit der Dichte 1,96, deren Bereitung ziemlich umständlich ist, überflüssig machen[8].

Wie schon früher erwähnt, finden wir auch in neueren Arbeiten[9] Äußerungen, daß die Notwendigkeit der Anbringung des Friedrich'schen Korrektionsfaktors nicht erforderlich ist. Abgesehen davon, daß Friedrich die Notwendigkeit einer Korrektor nicht nur theoretisch genügend begründet, sondern deren Größe auch experimentell einwandfrei feststellt, konnte ich auch aus meinen Versuchsergebnissen entnehmen, daß durch Anbringen dieser Korrektur die gefundenen Methoxylwerte den theoretischen Werten viel näher rücken.

Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Methode kann überhaupt erheblich gesteigert werden, wenn wir — außer auf das oben Gesagte — auch auf die Gewichtsbeständigkeit der Filter-

[7] Näheres über diese Substanz ist aus der ungarischen Mitteilung von Sükösd József in „Acta Chemica, Mineralogica et Physica Reg. Univers. Hung. F. J. Szeged". II. 230 (1932) ersichtlich.

[8] Diese Vermutung konnte ich experimentell nicht überprüfen, da mir die durch G. M. Ware untersuchten speziellen Substanzen leider nicht zur Verfügung standen.

[9] Siehe Fußnote [3].

röhren Bedacht nehmen. Asbest ist kein ideales Mittel zur Füllung der Filterröhren, da seine Gewichtsbeständigkeit vom Standpunkte der Mikrowägung viel zu wünschen an sich übrig läßt. Die Änderung des Gewichtes ist nicht immer von der hydrophilen Eigenschaft des Asbestes abhängig[10], sondern äußert sich zumeist in einer ständigen Abnahme, die nur auf das, durch die Waschflüssigkeiten bewirkte Herauslösen gewisser Bestandteile des Asbestes zurückzuführen ist. Diese Wirkung konnte auch nach sorgfältigster Vorbereitung des Asbestes nach der von M. BOETIUS[11] vorgeschlagenen Weise nicht wesentlich herabgesetzt werden, so daß hier oft eine recht große Fehlermöglichkeit besteht. Viel zuverlässiger ist der Gebrauch der von B. FLASCHENTRÄGER vorgeschlagenen Jenaer Glasfrittenfilter, die eine ganz ausgezeichnete Gewichtskonstanz besitzen. Ich benützte mit sehr gutem Erfolge Type 13 f G 4, allerdings wurden allzu langsam filtrierende Röhren schon von vornherein aus dem Gebrauch ausgeschaltet.

Meine Versuchsergebnisse, die ich in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt habe, zeigen, daß bei strenger Beachtung der früher erörterten Arbeitsweise die gravimetrische Mikromethoxylbestimmung zu einer der zuverlässigsten mikroanalytischen Bestimmungsmethoden wird. Über die angeführten Analysen sei kurz noch folgendes erwähnt: sie wurden mit erprobt reinsten Testsubstanzen ausgeführt; bei jeder Bestimmung wurde zum Vermeiden des Siedeverzuges außer ein bis zwei Siedesteinchen auch wenig Zinn in den Zersetzungskolben eingeführt; ich verwendete ausschließlich eine Jodwasserstoffsäure mit der Dichte 1,70, wobei auf ihre helle Farbe stets Gewicht gelegt wurde[12]; zum Waschen der Jodmethyldämpfe diente eine Suspension von frisch gewaschenem roten Phosphor in 10%iger Cadmiumsulfatlösung; das Gewicht des gewonnenen Jodsilbers wurde mit dem FRIEDRICH'schen Addenten korrigiert und schon so in die Tabelle aufgenommen; zur Filtration dienten ausschließlich Jenaer Glasfrittenfilter.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch kurz die maß-

[10] Vergl. A. v. SZENT-GYÖRGYI, Biochem. Ztschr. **136**, 102 (1923).

[11] M. BOETIUS, „Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes nach der Methode von FRITZ PREGL." Berlin 1931, Seite 44.

[12] Vergl. A. FRIEDRICH, Mikrochemie, **VII**, 191 (1929).

Nr.	Zahl d. Sbst.	Substanz	Methoxylzahl	Lösungsmittel	Einwaage in
1	1	Vanillin $CH_3O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CHO$	1	ohne	Zinnhülse
2				ohne	Zinnhülse
3				Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch
4	2	Veratrol $(CH_3O)_2C_6H_4$	2	Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch
5	3	Opiazon $(CH_3O)_2C_6H_2\langle^{CH=N}_{CO-NH}$	2	Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch
6				Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch
7	4	Diguajacyl-triaceton[15] $(CH_3O)(OH)C_6H\langle^{C(CH_3)_2}_{C(CH_3)_2}\rangle C_6H \cdot (OH)(CH_3O)$ $C(CH_3)_2$	2	Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch
8				Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch
9				Propions. anhydr. + Phenol	Glaskelch
10				Propions. anhydr. + Phenol	Glaskelch
11	5	1. 3. 4.-Trimethoxybenzol $(CH_3O)_3C_6H_3$	3	Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch
12				Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch
13				Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch
14	6	1. 2. 3.-Trimethoxybenzol $(CH_3O)_3C_6H_3$	3	Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch
15	7	Asaronsäure (2. 4. 5.-Trimethoxybenzoesäure) $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot COOH$	3	Phenol	Zinnhülse
16				Essigs. anhydr. + Phenol	Zinnhülse
17				Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch
18				Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch
19	8	Asaronsäureamid[16] $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CONH_2$	3	Phenol	Zinnhülse
20				Phenol	Zinnhülse
21				Essigs. anhydr. + Phenol	Zinnhülse
22				Essigs. anhydr. + Phenol	Zinnhülse
23	9	2. 4. 5.-Trimethoxy-nitrobenzol $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot NO_2$	3	Phenol	Zinnhülse
24				Phenol	Zinnhülse
25				Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch
26				Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch
27	10	2. 4. 5. 3′. 4′.-Pentamethoxybenzophenon $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3O)_2$	5	Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch
28	11	2. 4. 5. 2′. 4′. 5′.-Hexamethoxydiphenyl $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot C_6H_2(CH_3O)_3$	6	Essigs. anhydr. + Phenol	Glaskelch

[15] Siehe Fußnote [7].

[16] J. HARASZTI, „Acta Chemica, Mineralgica et Physica Reg. Univers. Hung.

isch	e Bestimmungen						Volumetrische Bestimmungen nach Vieböck und Brecher				
Eingewogene Substanz mg	AgJ mg	Methoxyl % Ber.	Gef.	Abweichung	Bemerkung		Eingewogene Substanz mg	n/30 $Na_2S_2O_3$ ccm	CH_3O% Gef.	Abweichung	Bemerkung
4,563	6,85		19,83	—0,57							
5,072	7,71	20.40	20.08	—0.32			4.902	5.81	20.43	— 0,02	Ohne Lösungsmittel
7,182	11,11		20,44	+0,04							
3,380	11.74	15,98	15,89	— 0,09	Flüssige Substanz						
3,541	8,11	30,11	30,26	+0,15			4,274	7,46	30,08	— 0,03	Ohne Lösungsmittel
3,503	8,00		30,17	+0,06			4,937	8,63	30,13	+ 0,02	
3.848	3.39		11.64	—5.30	Löst sich im eingeführten Lösungsmittel nur in der Wärme vollständig auf		4,386	0,44	1,73	—15,21	Ohne Lösungsmittel
							4.463	0.71	2.74	—14.20	
3,768	3,28	16.94	11,50	—5,44			4,465	4,24	16,37	— 0,57	Gelöst in Essigs. anhydr. + Phenol
4,720	6,14		17,19	+0,25			4,644	4,40	16,33	— 0,61	
5.315	6.91		17.18	+0.24			4,249	4,10	16,63	— 0,31	Gel. in Propions. anhydr. + Phenol
							4.332	4.19	16.67	0.27	
3,606	15,10		55,32	—0,05	Flüss. Sbst.						
3.530	14.79	55.37	55.36	—0.01	Flüss. Sbst.		4.360	14.02	55.42	+ 0.05	Ohne Lösungsmittel
3,305	13.87		55.45	+0.08	Flüss. Sbst.		5.142	16.50	55.30	— 0.07	Ohne Lösungsmittel
3.696	15.53	55.37	55.51	+0.14			5.066	16.25	55.28	— 0.09	Ohne Lösungsmittel
5,454	17,81		43,14	—0,74							
3.308	10.59		42.29	—1.59			4.678	11.96	44.07	+ 0.19	Gelöst in Essigs. anhydr. + Phenol
3.996	13.31	43.88	44.01	+ 0.13			1.173	10.65	13.99	+ 0.11	Ohne Lösungsmittel
3,209	10,61		43,68	—0,20							
4,897	16,08		43,38	—0,71							
3.867	12.65		13.22	0.87	Die Zinnhülse wurde offen (nicht zusammengerollt) in den Apparat eingeführt						
3,369	11,24	44.09	44,08	— 0.01			4.932	12.62	44.10	— 0.01	Ohne Lösungsmittel
3,612	12,05		44,08	—0,01							
4,940	15,42		41,24	—2,44							
4,198	13,09		41,19	—2,49							
3,525	11,61	43.68	43.51	—0.17			4.448	11.27	43.67	— 0,01	Ohne Lösungsmittel
3,273	10,81		43,64	—0,04							
3.408	12,01	46.70	46.56	—0.14			4.434	12.02	16.72	+ 0.02	Ohne Lösungsmittel
3,258	13,76	55.69	55.80	+0,11			4.124	13.35	55,79	+ 0.10	Ohne Lösungsmittel

F. J. Szeged", II, 77 (1931).

analytische Mikromethoxylbestimmung von F. Vieböck und C. Brecher[13] erwähnt. Diese höchst elegante Methode lieferte ohne irgendein Lösungsmittel auch bei Substanzen von hoher Methoxylzahl ausgezeichnete Werte. Wenn man für die korrekte Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung Sorge trägt, so kann die Fehlergrenze unbedingt bis auf ± 0,1% herabgedrückt werden, und es macht die Abweichung in den meisten Fällen nur einige hundertstel Prozente aus. Dieses Verfahren hat soviel Vorteile vor dem gravimetrischen, daß es wohl berufen ist, letzteres gänzlich zu verdrängen. Es sollen hier nur die folgenden wichtigsten Vorteile hervorgehoben werden: schnelle Durchführbarkeit, Möglichkeit von Serienanalysen, Verwendbarkeit schon etwas stärker gefärbter Jodwasserstoffsäure, Überflüssigkeit der Anwendung von Lösungsmitteln. Wohl wird man in besonderen Fällen auch hier zum vorherigen Auflösen der Substanz in Phenol und Essigsäureanhydrid, bezw. Propionsäureanhydrid greifen müssen (vergl. Substanz 4), was aber keine besondere Schwierigkeit bedeutet. Mit Ausnahme letztgenannter Fälle können auch im unmodifizierten Pregl'schen Apparat[14] Analysenserien ohne irgendwelche Schwierigkeit durchgeführt werden; nach zwei bis drei Analysen wird das Siedekölbchen einfach durch das seitliche Ansatzrohr entleert und danach die nächste Substanz eingeführt. Durch dieses Entleeren wird die schnelle Arbeitsmöglichkeit überhaupt nicht gefährdet und der Gang der Serienanalysen nicht gestört. Zur Einwaage benützte ich auch hier mit vollem Erfolg die oben beschriebenen Glaskelche.

*

Der „Rockefeller Foundation", welche Mittel zur Beschaffung mikroanalytischer Geräte zur Verfügung stellte, sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

Herr Professor Dr. T. Széki unterstützte mich in liebenswürdiger Weise durch Überlassung wertvoller Präparate, wofür ich auch hier meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

[13] B. **63**, 3207 (1930).

[14] F. Vieböck und C. Brecher empfehlen unter anderem ein angeschliffenes Siedegefäß, welches leicht gewechselt werden kann, zu verwenden. — Zur Substanzeinwaage verwendeten sie kleine Glasnäpfchen, die durch die geschliffene Mündung des Zersetzungskölbchens eingeführt wurden.

Eine neue Mikroextraktionsapparatur.

Von

G. Gorbach.

Aus dem Biochemischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 4. Juli 1932.)

Im Institut sind seit längerer Zeit Untersuchungen über die Lipoidbildung in Mikroorganismen im Gange. Die Versuche erfordern eine erhebliche Anzahl von Lipoidbestimmungen, da nur durch Zuchtversuche in großen Reihen ein tieferer Einblick in den Bildungsmechanismus der Lipoide gewonnen werden kann. Die üblichen makrochemischen Extraktionsverfahren eignen sich zur raschen Bestimmung der lipoiden Stoffe deshalb nicht, weil sie viel Extraktionsmaterial erfordern, das in den meisten Fällen nur durch erhöhte Zuchtdauer und unter Verwendung von Massenkulturen größten Stiles zu erhalten ist. Dadurch wird aber jede Möglichkeit genommen, den Verlauf der Lipoidbildung während der Zucht von Mikroben zu verfolgen. Daher mußte zu einer Mikromethode für die Fettbestimmung gegriffen werden.

Da sich in der einschlägigen Literatur keine Angaben über eine für diese Fälle geeignete Mikroapparatur fanden, mußte ich eine solche bauen, die in folgendem näher beschrieben sei.

Bei der Konstruktion war der Leitgedanke maßgebend, das Eindringen von Kondenswasser in die Extraktionskammer sicher zu verhindern, jedes Umfüllen des Extraktionsgutes und Extraktes zu vermeiden und den Abfluß des Extraktionsmittels aus dem Kühler so zu gestalten, daß ohne große Tropfenbildung eine gleichmäßige Durchspülung des auszuziehenden Materials erfolgt.

Abb. 1 zeigt die Apparatur in schematischer Darstellung. Eine Eprouvette A ist durch einen 2 cm breiten, leicht konischen und ätherdichten Schliff B mit einem kleinen Kugelkühler C verbun-

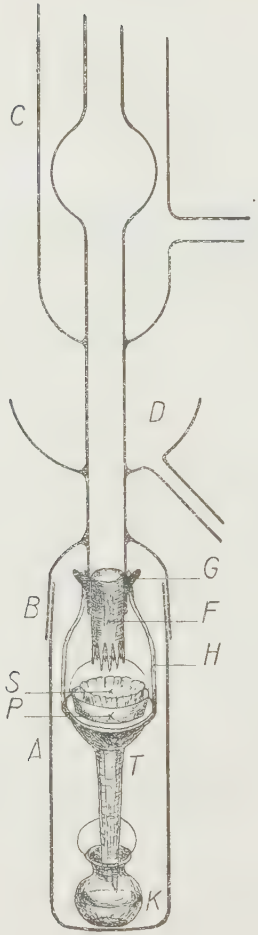


Abb. 1.

den, dessen Kühlmantellänge etwa 20 cm beträgt. Unter dem Kühlmantel befindet sich die Rinne D mit dem Abflußrohr, die zur Aufnahme und Abfuhr des Kondenswassers dient. Dadurch ist jede Benetzung des Schliffes und jegliches Eindringen von Feuchtigkeit in die Extraktionsapparatur sicher vermieden. Aus demselben Grunde ist das obere Ende des Kühlrohres durch ein aufgeschliffenes Chlorkalziumrohr verschlossen. Bei der ursprünglichen Konstruktion endete das Kühlrohr unten in feine Spitzen, wodurch das abströmende Extraktionsmittel in feine Tröpfchen verteilt und das

Extraktionsgut gleichmäßig durchfeuchtet wurde. Da für die verschiedenen ungleich spezifisch schweren Auslaugflüssigkeiten die Zahl der Spitzen und damit auch ihre Entfernung variiert und der Abstand der Spitzen vom Schälchenboden ebenfalls angepaßt werden muß, würde für jeden Fall ein besonderes Kühlrohr notwendig werden. Nach dem Vorschlage von FUHRMANN wurde bei der endgültigen Ausführung dieser Apparatur der Ausfluß des Kühlrohres eben abgeschnitten und zur passenden Zerteilung der Tropfen und Erreichung jeder notwendig werdenden Fallhöhe derselben ein Satz federnder Rohreinsätze (F der Abbildung) hergestellt, die entsprechende Spitzen tragen und in das Kühlrohr eingeschoben werden. Dieselben sind, wenn indifferente Lösungsmittel verwendet werden, aus Nickelblech oder V_2A-Stahlblech angefertigt. Sollen jedoch aggressive Flüssigkeiten Anwendung finden, dann bestehen die Einsätze aus Platiniridium. Der Abstand der Spitzen ist fallweise so zu wählen, daß beim Abfließen des Extraktionsmittels über die Spitzen keine Brücken gebildet werden, um die Bildung zu großer Tropfen hintanzuhalten, die bei ihrem Auffallen auf das Extraktionsgut dieses verstäuben und dadurch zu Fehlern der Bestimmung führen würden.

Die Fallhöhe der Tröpfchen darf aus dem gleichen Grunde überhaupt nur niedrig gewählt werden. Die Entfernung zwischen den Metallspitzen und dem Extraktionsgut ist im vorliegenden Fall bei Verwendung von Äther mit zirka 15 mm bemessen. Knapp ober dem unteren Kühlerende sind zwei Glashaken (G) angeschmolzen, in die in einer Hängevorrichtung (H der Abbildung) aus Aluminium oder Nickel oder bei stark angreifenden Flüssigkeiten als Platin ein mit Glasfrittermasse gefülltes und oben eben geschliffenes Trichterchen T eingesetzt wird. Solche Trichterchen benützt DONAU[1] mit Vorteil zur schnellen Mikrofiltration. Die vielen kapillaren Kanäle der Glasfrittermasse bewirken selbst bei dichtem Boden des DONAU'schen Filterschälchens[2] ein rasches Absaugen der Flüssigkeit. Das Glasfrittertrichterchen hängt zentral unter den spitzen Enden des Kühlerrohres. Der Außendurchmesser des Filterchens beträgt 25 mm, jener der filtrierenden Fläche aus Glasfritter 15 mm und die Gesamtlänge 35 mm.

[1] J. DONAU, Monatsh. Chem., **60**, 1932.

[2] J. DONAU, Monatsh. Chem., **37**, 1911.

Das Extraktionsgut wird in ein Donau'sches[2] Filterschälchen (P der Abbildung) eingewogen und auf die Filterfläche des Trichterchens gesetzt. Das Filterschälchen besitzt einen Durchmesser von 20 mm und eine Höhe von 5 mm. Die Dicke des Filterbodens richtet sich nach der Feinheit des Extraktionsmaterials und dem Viskositätsgrad des Lösungsmittels; durch einen Filtrationsvorversuch läßt sich die passende Schichtdecke leicht ermitteln. Die Geschwindigkeit des Tropfenfalles aus dem Kühlrohr muß jener aus dem Trichterstengel angepaßt werden, um ein Überlaufen des Extraktionsmittels über den Schälchenrand zu vermeiden.

Für die Extraktion von Hefen und Bakterien war es notwendig, das getrocknete Material in einem Filterschälchen aus Filtrierpapier (S der Abbildung), welches in das Platinfilterschälchen eingestellt wird, zu extrahieren, weil sonst bei der für die restlose Extraktion notwendigen Feinheit des Materials trotz des dichten Filterbodens nicht unbeträchtliche Mengen des Extraktionsgutes in den Extrakt übergehen. Man kann diesen Vorgang der Sicherheit und des gleichmäßigen Auslaugens wegen stets einhalten. Solche Papierfilterschälchen werden in ähnlicher Weise wie die Platinfilterschälchen hergestellt. Dazu eignen sich die Filtrierpapiere Nr. 602 und Nr. 598 der Firma Schleicher und Schüll am besten. Diese Schälchen sind zirka 12 mm weit und 5 mm hoch. Durch die Anwendung dieser Papierschälchen kann eine größere Zahl von Proben gleichzeitig eingewogen werden. Außerdem entfällt die Reinigung des Platinfilterschälchens. Nach Beendigung der einen Extraktion wird der nächste Auszug durch einfaches Auswechseln des Papierschälchens begonnen.

Der Extrakt fließt durch den Hals des Trichterchens in ein kleines, dünnwandiges Kölbchen K von 3 ccm Inhalt, das an dem leicht eingezogenen Halse eine aus dünnem Platindraht gefertigte Schlinge trägt, welche ein Einsetzen und Herausnehmen aus der Proberöhre erleichtert. Zu Beginn der Extraktion dient dasselbe zur Aufnahme des Extraktionsmittels. Dieses Kölbchen wird durch ein kleines Drahtdreieck in der Eprouvette festgehalten. Die Extraktmenge wird nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels durch Wägung des Kölbchens ermittelt[3].

[3] Die ganze Apparatur wird von der Firma Paul Haack, Wien, IX., Garelligasse 4, geliefert.

Der Vorteil der Apparatur liegt in der Möglichkeit, bei kleinen Einwaagen von wenigen Hundertstelgramm Material Extraktionen mit jedem beliebigen Lösungsmittel rasch und genau ausführen zu können, selbst dann, wenn das Extraktionsgut nur Bruchteile eines Prozents von der zu extrahierenden Substanz enthält. Die Genauigkeit wird erstens durch die weitgehende Verteilung des Extraktionsmittels im Extraktionsgut, zweitens durch die Möglichkeit, das Extraktionsgut bis zur Staubfeinheit anwenden zu können und drittens durch verlustloses Gewinnen des Extrakts erreicht. Das rasche Arbeiten erzielt man sowohl durch kurze Extraktionszeiten als durch das Entfallen einer Reinigung der Apparatur. Durch einfaches Auswechseln von Filterschälchen und Kölbchen ist die Apparatur für die nächste Extraktion bereit. Man hat außerdem noch die Möglichkeit, die Vollständigkeit der Extraktion durch Kontrollwägungen von Filterschälchen oder Kölbchen zu überprüfen.

Allerdings wird man zur vollen Ausnützung aller Vorteile dieser Einrichtung trachten, ein Extraktionsmittel von möglichst einheitlichem Siedepunkt zu verwenden.

In vielen Fällen ist beim Ausziehen die Anwendung niedriger Temperaturen geboten, die man durch eine Druckverminderung in der Extraktionsapparatur erzielt. Wie Versuche ergeben haben, läßt sich die beschriebene Einrichtung ohne weiteres auch zur Auslaugung im Vakuum benützen. Man braucht dazu nur das Chlorkalziumrohr an die Wasserstrahlpumpe zu legen. Im folgenden seien Lipoidbestimmungen mit Bakterien- und Hefematerial als Beleg für die Verwendbarkeit näher beschrieben, die im Verein mit Ing. A. Sablatnög ausgeführt wurden.

Lipoidbestimmungen in Bakterien und Hefen.

Die durch Zucht erhaltenen Hefen, bezw. Bakterienmassen müssen zur restlosen Gewinnung der Lipoide zuerst aufgeschlossen werden. Diesen Aufschluß führt man zumeist durch Zerreiben des Materials mit geglühtem Seesand durch. Auch chemische Mittel, wie Lauge und Salzsäure, werden öfters verwendet. Für die Mikroextraktionsmethode kommt der mechanische Aufschluß mit Quarzsand nicht in Frage, da die genaue Ermittlung des verwen-

deten Extraktionsgutes bei kleinen Mengen sehr erschwert ist. Wir geben aber der Autolyse mit Toluol den Vorzug, bei welcher durch die zelleigenen Enzyme eine weitgehende Freilegung der Lipoide erreicht wird. Die Autolyse der verschiedenen Hefe- und Bakterienproben führen wir in 40 mm langen und 20 mm weiten Eprouvetten durch, welche in größerer Anzahl in einem Brett mit passenden Bohrungen stehen. Die Größe dieses Brettchens wird so gewählt, daß es samt den Proben in einem Vakuumexsikkator eingeführt werden kann. Nach Zugabe von einigen Tropfen Toluol zum abgepreßten feuchten Bakterien-, bezw. Hefematerial zerreiben wir den erhaltenen Brei mit einem Glaspistill und lassen ihn 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit sind sämtliche Proben flüssig. Die autolysierten Proben bringen wir nun in einen Vakuumexsikkator und trocknen sie bei 40°. Das getrocknete Material läßt sich leicht von den Wänden der Eprouvetten ablösen und in einem Mörser bis zur Staubfreiheit pulverisieren. Als Mörser verwendeten wir einen Block aus V_2A-Stahl mit einer 20 mm tiefen und ebenso weiten Bohrung, in welche ein aus demselben Material gefertigtes Pistill mit Handgriff genau eingepaßt ist. Die Grundfläche des letzteren ist schwach radiär geriffelt. Das Bakterien- oder Hefematerial wird in einem solchen Mörser schon in zwei bis drei Minuten staubfein erhalten; es zeigt unter dem Mikroskop keine Zellstruktur mehr. Das auf diese Weise vorbereitete Extraktionsgut wird nun in den Papierschälchen, welche vorher bei 40° gewichtskonstant getrocknet und tariert wurden, eingewogen. Zur Wägung benützen wir die Braun'sche Torsionswaage. Die Einwaagen wählen wir zwischen 30 und 60 mg. Doch kann man auch noch mit geringeren Mengen genaue Bestimmungen ausführen, wenn der Lipoidgehalt mehrere Prozente des Extraktionsmaterials beträgt. Das eingewogene Material trocknen wir abermals im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen. Nun setzt man das Papierschälchen mit dem Extraktionsmaterial genau in die Mitte des Platinfilterschälchens und schiebt dieses mit Hilfe einer Pinzette auf das Glasfrittertrichterchen der Extraktionsapparatur. Dann füllt man mit einer Pipette 2 ccm Äther in das kleine Kölbchen, welches bereits in die Eprouvette der Extraktionsapparatur eingesetzt und mit dem Drahtdreieck festgehalten ist, ein und

schiebt die Eprouvette vorsichtig in den Schliff des Kühlers. Die Apparatur ist nunmehr für die Extraktion bereit. Den dazu verwendeten Äther trocknen wir vor Gebrauch mit Chlorkalzium und metallischem Natrium und destillieren ihn unter Fernhaltung der Luftfeuchtigkeit.

Als Heizvorrichtung dient eine elektrische Glühbirne, welche in einem Porzellantopf montiert ist. Dieser wird mit gewöhnlichen Wasserbadringen bis auf eine Öffnung von etwa 40 mm verschlossen. Auf die Öffnung legen wir ein Drahtnetz und stellen darauf die Extraktionsapparatur. Durch entsprechende Wahl der Glühbirne kann die Temperatur konstant auf 60 bis 70° C gehalten werden. Die Extraktionszeit beträgt bei 30 bis 60 mg Einwaage eine halbe bis zwei Stunden. Nach Beendigung der Extraktion löst man die Eprouvette vorsichtig aus dem Schliff und hebt das Kölbchen mit dem Extrakt heraus. Dieser wird bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsikkator bei 40° C getrocknet. Zur Wägung des Lipoidrückstandes verwenden wir die Mikrowaage nach J.

Tabelle I.

Hefeart	Nummer der Probe	Einwaage in mg	Extraktionszeit in Stunden	Ätherextrakt in mg	Lipoidgehalt in Prozenten der Trockensubstanz
Bierhefe	I	44,6	1	0,979	2,19
		51,7	1	1,274	2,25
		19,0	1½	0,409	2,15
		49,0	2	1,039	2,12
Künstlich verfettete Bierhefe	II	52,0	1½	4,481	9,68
		54,9	1½	5,436	9,90
	III	53,9	2	5,527	10,25
		54,3	1½	5,346	10,10
	IV	30,7	1½	4,872	15,87
		80,3	3	11,360	15,67
	V	45,7	1½	7,112	15,91
		44,2	1½	7,791	16,16

Donau[4], welche sich dafür sehr gut eignet und ein flinkes und genaues Arbeiten gestattet.

Über die Brauchbarkeit der Methode zum quantitativen Nachweis der Lipoide orientieren die Werte der Tabellen I und II. I enthält die Resultate von Doppelbestimmungen aus normaler und verfetteter Bierhefe. Trotz der verschieden großen Einwaagen erhält man recht gut übereinstimmende Ergebnisse. Die Extraktionszeit von einer Stunde genügt bereits, um eine restlose Extraktion zu erreichen. Die Tabelle II gibt die Lipoidbestimmungen

Tabelle II.

Bakterienart	Einwaage in mg	Ätherextrakt in mg	Lipoidgehalt in Prozenten der Trockensubstanz	Extraktionszeit
Bac. prodigiosus I	86,8	0,587	0,67	1½ Stunden
14tägige Zucht auf Fleischagar	92,9	0,595	0,64	
Bac. prodigiosus I	55,2	0,348	0,63	
21tägige Zucht auf Fleischagar	52,9	0,378	0,69	
Bac. prodigiosus II	37,1	0,577	1,55	
14tägige Zucht in Fleischbuillon	34,2	0,584	1,68	
Bac. prodigiosus II	56,1	0,913	1,63	
14tägige Zucht auf Fleischagar mit C_2H_5OH behandelt	66,1	1,051	1,59	

wieder, wie wir sie bei der Zucht des Bacillus prodigiosus auf verschiedenen Nährsubstraten erhalten haben. Die Übereinstimmung der Doppelbestimmungen ist auch hier zufriedenstellend.

[4] J. Donau, Mikrochemie, **VIII**, 257 (1930).

Jodkalium als Tüpfelreagens für einige Schwermetalle.

Von

E. Grünsteidl.

Aus dem Laboratorium des Technologischen Instituts der Hochschule für Welthandel, Wien.

(Eingelangt am 1. August 1932.)

Gelegentlich der mikrochemischen Untersuchung eines angeblich prähistorischen Zwirnstückchens, das in der Patina eines Kupferringes eingeschlossen gefunden wurde, fiel mir die enorme Empfindlichkeit der Reaktion zwischen Kupfersalzen und Jodkalium auf, die im vorliegenden Falle offensichtlich weit unter der in der Literatur angegebenen Grenze lag. Eine Nachprüfung der Empfindlichkeit der Reaktionen von Jodkalium mit Kupfer, Gold, Platin und Palladium ergab Werte, die kleiner sind, als die im Schrifttum mitgeteilten. Es zeigte sich, daß Jodkalium auch als Tüpfelreagens auf die genannten Metalle mit Erfolg angewendet werden kann. Wenn auch die Empfindlichkeit in der gewöhnlichen Ausführungsform nicht die anderer Reaktionen erreicht, so wird es doch mitunter von Vorteil sein, mit einem derart einfachen Reagens, wie das Jodkalium, Reaktionen von weitgehender Empfindlichkeit und vor allem auch mit kennzeichnenden Erscheinungen durchführen zu können.

Bei Kupfer und Gold verläuft bekanntlich die Reaktion mit Jodkalium unter Jodausscheidung; ein kleiner Kunstgriff gestattet es, ohne Benützung eines Mikroskops noch kleinste Mengen Jod nachzuweisen. Man führt zu diesem Zweck die Reaktion so aus, daß man auf ein Stärkestück (am besten eignen sich dazu die im Handel erhältlichen Tafelstärken) einen Jodkaliumkristall legt und auf

diesen dann einen Tropfen der Probeflüssigkeit aufbringt. Mit der Steigerung der Konzentration der Reagenzien wird eben nach bekannten Gesetzen auch die Empfindlichkeit der Reaktion gesteigert.

Von Kupfersulfat geben noch 0,25 γ im Tropfen[1] um den Jodkaliumkristall eine deutliche Gelbfärbung. Dies entspricht einer Erfassungsgrenze von 0,064 γ Cu. Bei 0,1 γ $CuSO_4$ wird die Erkennung ungenau. Daß keine Blaufärbung, sondern Gelbfärbung auftritt, ist wohl auf die Gegenwart des großen Überschusses von Jodkalium zurückzuführen, indem dieses als Elektrolyt in der vorliegenden hohen Konzentration die Farbe der Jodstärke von Blau nach Rotbraun verschiebt[2].

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Goldreaktion wurde eine Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure (Goldchlorid des Handels) verwendet. 0,2 γ pro Tropfen ergaben noch eine deutliche Gelbfärbung. Dies entspricht einer Erfassungsgrenze von 0,096 γ Au.

Bei Platin und Palladium führt man die Reaktion mit einem Jodkaliumkristall auf Filtrierpapier aus. 0,5 γ Platin geben noch eine schwache, jedoch deutlich sichtbare Gelbfärbung von PtJ_4" um den Kristall: die Empfindlichkeit ist also bedeutend größer als F. Field — bei anderer Durchführungsart der Reaktion — angibt[3].

Für Palladiumsalze steigt die Empfindlichkeit noch weiter, indem noch 0,25 γ pro Tropfen einer Lösung von Palladiumchlorür (sicc.) entsprechend 0,15 γ Palladium, eine gut wahrnehmbare Reaktion geben. Die Eindeutigkeit des Versuches wird durch die gleichzeitige Anstellung eines Blindversuches mit Jodkalium und Wasser noch bedeutend erhöht. Es zeigt sich nämlich, daß auch der Jodkaliumkristall mit Wasser allein seine Umgebung auf dem Filtrierpapier färbt[4], doch tritt dies mindestens 10 bis 15 Sekunden später ein als bei Gegenwart von Palladium. Die Palladiumreaktion ist ebenfalls viel empfindlicher, als in der Literatur angegeben, wenn man die für Jod gemachten Angaben auf Palladium umrechnet[5].

Gold, Platin und Palladium geben in stärkerer Konzentration

---

[1] 0,05 ccm gemessen aus einer 1-ccm-Pipette.

[2] Siehe Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. J, S. 202.

[3] F. Field, Chem. News, **43**, 75; Ztschr. analyt. Chem., **22**, 252 (1883).

[4] Vergl. die nachfolgende Veröffentlichung, S. 174.

[5] R. Strebinger und J. Pollak, Mikrochemie, **III**, 38 (1925).
E. M. Chamot, C. W. Mason, Mikrochemie, **V**, 85 (1927).

mit Jodkalium auch kennzeichnende Erscheinungen in Form von Tüpfelreaktionen auf Filtrierpapier.

Läßt man einen Tropfen einer Jodkaliumlösung auf einen für Tüpfelzwecke geeigneten Filtrierpapier einsaugen und setzt dann einen Tropfen einer 1%igen Lösung von Goldchlorid darauf, so zeigt sich folgendes Bild: Ein brauner Fleck ist von einem gelben und dieser von einem braunen zackigen Ring eingeschlossen. Der braune Innenfleck wird dunkler, während die zitronengelbe Zone an Intensität zunimmt. Schließlich wird auch die Innenzone fast zur Gänze gelb. Die gelbe Zone wird von Aurojodid gebildet. 5% Goldchlorid geben noch eine kräftige Reaktion.

Je nach der Stärke der sauren Reaktion der Goldchloridlösung treten anschließend an den äußeren braunen Ring noch eine blaue und eine rotbraune Zone auf, die jedoch nicht der Goldreaktion zuzuschreiben, sondern auf ausgeschiedenes Jod von verschiedenem Verteilungsgrad zurückzuführen sind.

Die Tüpfelreaktion von Platin, ausgeführt mit einer Lösung von Platinchlorid, verläuft je nach der Konzentration verschieden. Ein Tropfen einer 0,5%igen Lösung zeigt folgende Erscheinung: der Tüpfelfleck ist zuerst braun und von einem sich nach außen rasch ausbreitenden hellroten Ring umgeben. Nach kurzer Zeit wird der ganze Fleck hellrot, von der Farbe des gebildeten PtJ_4'' stammend. Bei einer 0,25%igen Lösung ändert sich das Bild, indem der Tüpfelfleck rot wird, der von einem braungrünen, nach außen rot werdenden Ring eingeschlossen ist, doch geht ebenfalls die Farbe des ganzen Reaktionsbildes in Rot über, wobei das Innere des Fleckes dunkler erscheint. Bei zunehmender Verdünnung wird die Farbe des anfangs entstehenden Tüpfelfleckes immer heller. So ist sie bei einer 0,17%igen Lösung gelb, während die anschließenden Ringe grünbraun und rot gefärbt sind. Der Fleck wird über veil ebenfalls rot. Die Tüpfelreaktion auf Pt gelingt noch mit einem Tropfen einer 0,05%igen Lösung, wobei ein roter von einem veilen und rosa gefärbten Ring umgebener Fleck entsteht. Man könnte annehmen, daß die Reaktion durch Erwärmen — wie es von der Durchführung der Makroreaktion her bekannt ist — beschleunigt und empfindlicher gemacht werden könnte. Dies ist auch tatsächlich der Fall, doch besteht dabei die Gefahr einer Oxydation des Jodkaliums durch die Oberflächenwirkung des Filtrierpapiers, was zur Jodausscheidung

und damit ebenfalls zu einer Färbung des Papiers führen könnte.

In ähnlicher Weise wie bei Platin ändern sich die Erscheinungen bei Palladium. Die Reaktionen wurden mit einer salzsauren Lösung von Palladiumchlorür (sicc.) durchgeführt.

Ein Tropfen einer 10%igen Lösung erzeugt einen dunkelbraunen Fleck, an den sich ein hellerer Ring anschließt, der wieder von einer dunkelbraunen Zone umgeben ist, die nach außen heller ist und in einen schwach blau gefärbten Ring übergeht, dessen Farbintensität mit der Zeit zunimmt. An die blaue Zone schließt sich ein blaß rötlichbrauner Ring mit dunklerer Randzone an.

Ein Tropfen einer 0,05%igen Lösung gibt noch eine kräftige Reaktion: Es entsteht ein schmutzigbrauner, nach außen zu heller werdender Fleck, der wieder von einer blauen und einer rötlichbraunen Zone eingeschlossen ist.

Die verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte gestattet auch den Nachweis von Platin neben Palladium durch die Tüpfelanalyse mit Jodkalium.

Es entsteht dabei ein heller Innenfleck, der von dem braunen Palladiumjodidring umgeben ist, an den sich ein veiler und außen der rosa Platinring anschließen.

Die Blaufärbung bei der Reaktion mit der salzsauren Palladiumlösung ist für dieses Metall wieder nicht charakteristisch, sondern muß auf die durch die Zersetzung des Kaliumjodides erfolgte Jodausscheidung zurückgeführt werden.

Im Anschluß sei noch ein kleines Gerät erwähnt, das bei der serienmäßigen Ausführung von Tüpfelanalysen gute Dienste er

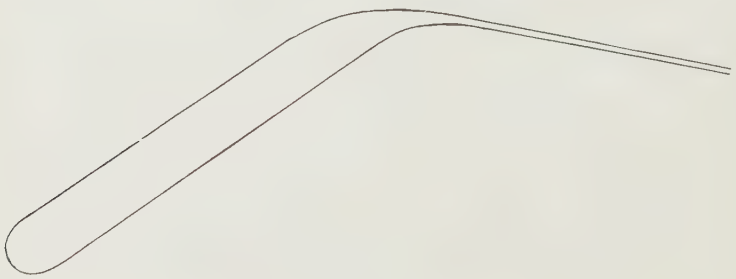


Fig. 1.

weist und aus jedem Reagenzglas leicht selbst hergestellt werden kann, indem man ein solches im oberen Drittel in einem stumpfen Winkel zu einer Kapillare auszieht (Fig. 1). Zur Füllung wird der bauchige Teil erwärmt und während seiner Abkühlung das Reagens durch die Kapillare aufgesaugt. Bei richtiger Ausführung der Kapillare tritt durch bloßes Neigen aus ihr keine Flüssigkeit aus; erwärmt man jedoch den bauchigen Teil mit der Hand, so kann man leicht jede beliebige Tropfenzahl entnehmen, ohne das Ausfließen überschüssiger Flüssigkeitsmengen befürchten zu müssen. Daß man durch Auswägen eines Tropfens auch eine Eichung vornehmen kann, ist naheliegend.

Zusammenfassung:

Es wird gezeigt, daß die Reaktion des Jodkaliums mit Kupfer-, Gold-, Platin- und Palladiumsalzen unter geeigneter Durchführung der Reaktion empfindlicher, als im Schrifttum angegeben, ist. Jodkalium eignet sich als Tüpfelreagens auf Gold, Platin und Palladium, mit welchen Metallen es kennzeichnende Erscheinungen gibt.

Über den Einfluss von Filtrierpapier auf Chlorwasserstoffsäure.

Von

Edmund Grünsteidl.

Aus dem Laboratorium des Technologischen Instituts der Hochschule für Welthandel, Wien.

(Eingelangt am 1. August 1932.)

Bei der Untersuchung der Eignung von Jodkalium als Tüpfelreagens auf einige Schwermetalle[1] zeigte sich in verschiedenen Fällen anschließend an die für das Metall kennzeichnenden Zonen eine blaue und außen eine mehr oder weniger braune Zone. Die naheliegende Vermutung, daß es sich um ausgeschiedenes Jod handelt, konnte durch die Stärkereaktion bestätigt werden, da die anfangs hellblaue Farbe des inneren Ringes und die äußere braune Zone nach dem Betupfen mit Stärkelösung dunkelblau wurden. Die verschiedene Färbung der Jodzone deutet auf Konzentrationsunterschiede in derselben hin, und zwar ist die Jodanreicherung im äußeren Teil größer als im inneren. Es ist bekannt, daß Jod in dünnen Schichten eine blaue Farbe hat[2]. Man könnte auch annehmen, daß die äußere braune Jodfärbung der Zellulose eine Folge des durch die Verdunstung bedingten geringeren Wassergehaltes dieser Zone ist. Dagegen spricht aber die Beobachtung, daß die blaue Farbe des inneren Ringes auch nach dem Trocknen des Filters bestehen bleibt, weshalb man das Auftreten der beiden Farben am besten durch den infolge ungleicher Konzentration hervorgerufenen verschiedenen Verteilungsgrad des Jods erklären kann.

Daß die Jodide beim kapillaren Aufstieg in Filtrierpapier ein von vielen anderen Salzen verschiedenes Verhalten zeigen, haben schon

[1] Vergl. die vorstehende Veröffentlichung, S. 169.

[2] F. F. Martens, Verh. phys. Ges. (2), **4**, 141 (1902).

Ed. H. Skraup und Mitarbeiter beschrieben[3]. Nach ihnen ist die Jodmenge in der obersten Zone des Filtrierpapiers ungefähr die drei- bis vierfache der der aufgestiegenen Lösung. Da die kapillaren Erscheinungen die gleichen sind, ob sie durch Aufsteigen im Filtrierpapierstreifen oder durch kreisförmiges Ausbreiten eines Tropfens auf Papier hervorgerufen werden, kann man die Beobachtungen Skraups auch für den vorliegenden Fall als gültig annehmen. Während aber die Skraup'schen Versuche zur Vermeidung von Verdunstungsfehlern in mit Wasserdampf gesättigter Luft vorgenommen wurden, ist dies bei meinen Versuchen nicht der Fall gewesen, so daß zur Erklärung der Konzentrationserhöhung in den äußersten Zonen auch noch das Bechhold'sche Kapillarphänomen herangezogen werden muß[4]. Man bezeichnet damit die Erscheinung, daß sich die Salze in porösen, mit Salzlösungen getränkten Körpern beim Austrocknen fast zur Gänze in die obersten Schichten, im vorliegenden Falle also in die äußersten Zonen, ziehen, ein Vorgang, der von H. Bechhold (l. cit.) auf die Wasserwanderung beim Trocknen zurückgeführt wird. Da bei den hier beschriebenen Versuchen zwei Lösungen auf das Filtrierpapier gebracht wurden, kann man auch daran denken, daß, den Erklärungen von R. E. Liesegang und M. Watanabe[5] folgend, die zweite aufgebrachte Flüssigkeit beim kapillaren Fortschritt die erste vor sich herschiebt und so eine Anreicherung hervorruft. Dadurch wird in der äußeren Zone eine Erhöhung der Salzsäurekonzentration eintreten, was in weiterer Folge zu einer erhöhten Jodabscheidung führt.

Unter Berücksichtigung des oben Gesagten kann man also die braune Jodzone als eine durch die höhere Konzentration bedingte Verteilungsform ansehen und man sieht, daß ihr Auftreten auf das Zusammenwirken verschiedener Vorgänge zurückzuführen ist.

Aus der Tatsache, daß die Jodabscheidung nur bei salzsauren Metallösungen auftritt, darf geschlossen werden, daß die Salzsäure an dieser Zersetzung des Jodkaliums beteiligt ist. In der Tat tritt die blaue Färbung des Filtrierpapiers auch mit Salzsäure und

[3] Ed. H. Skraup, A. v. Biehler, R. Lang, E. Philippi und J. Pringlinger, Monatsh. Chem., **31**, 1067 (1910).

[4] H. Bechhold, Kolloid-Ztschr., **27**, 229 (1920).

[5] R. E. Liesegang und M. Watanabe, Kolloid-Ztschr., **32**, 177 (1923).

Jodkalium allein auf. Daß nicht irgendwelche Rückstände von der Bleichung des Papierganzstoffes an der beobachteten Zersetzung schuld sind, konnte dadurch bewiesen werden, daß diese auch in Silicagel auftrat. Zu diesem Zweck mußte letzteres vorerst von seinem Eisengehalt befreit werden. Auskochen und Auswaschen mit Salzsäure führte nicht zum Ziel, da immer noch Spuren von Eisen zurückblieben. Die letzten Reste wurden durch Versetzen des angesäuerten Pulvers mit Kaliumrhodanid und Ausschütteln des entstandenen Eisenrhodanids mit Äther entfernt. Eine zweimalige Wiederholung dieses Vorganges führte zu einem eisenfreien Präparat. Wie zu erwarten war, übte dieses Pulver kraft seiner großen spezifischen Oberfläche eine stark zersetzende Wirkung auf Jodkalium aus. Gleiches wurde schon von F. Feigl an Blutkohle beobachtet[6], doch gibt er in seiner Arbeit nicht an, ob sein Präparat eisenfrei gemacht wurde, was für eine Beobachtung der Zersetzung von Kaliumjodid in saurer Lösung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Ich habe gefunden, daß die meisten mir zur Verfügung stehenden Kohlenpräparate eisenhältig sind, was im übrigen nicht zu verwundern ist, da ja z. B. in den aktiven Kohlen dem Eisengehalt ein bestimmender Einfluß auf den Grad der Aktivität selbst zugeschrieben wird. Die sauerstoffübertragende Wirkung von Silicagel hat auch schon Kutzelnigg, wohl an anderen Stoffen, beobachtet[7].

Vergleichende Versuche ergaben, daß auch bei Verwendung von Silicagel wie bei Filtrierpapier die Jodabscheidung schneller vor sich geht, wenn man das Pulver mit Salzsäure befeuchtet. In diesem Fall kommen aber irgendwelche Bleichstoffe nicht in Betracht, so daß man diese Möglichkeit auch für Filtrierpapier ausschließen kann.

Der Umstand, daß die Zersetzung vor allem bei Gegenwart von Salzsäure auftritt, legte die Frage nahe, ob letztere nicht durch die Oberflächenwirkung des Filtrierpapiers oxydiert wird und die dabei auftretenden Chlormengen die Jodabscheidung veranlassen.

Die Zersetzung von jodatfreiem Jodkalium durch Filtrierpapier haben schon vor längerer Zeit E. Malinkrodt jun. und W. N.

---

[6] F. Feigl, Ztschr. anorg. Chem., **119**, 305 (1921).

[7] A. Kutzelnigg, B., **63**, 7, 1753 (1930).

STULL[8] beobachtet. Sie führten diese Erscheinung darauf zurück, daß Filtrierpapier aus der Laboratoriumsluft saure Dämpfe aufnimmt, welche dann die Zersetzung hervorrufen. Sie nennen ganz besonders nitrose Dämpfe, welche leicht adsorbiert werden, was bei Berücksichtigung der Arbeiten von C. KÖCHLIN[9] verständlich erscheint. Dieser fand, daß flüchtige Säuren, wie Chlorwasserstoff, schwefelige Säure und Essigsäure von Cellulose (aus Baumwolle) adsorbiert und nur schwer ausgewaschen werden können. Um den störenden Einfluß der Laboratoriumsluft auszuschalten, wurde daher das verwendete Filtrierpapier in einem vom Laboratorium abgesonderten Raum verschlossen aufbewahrt.

Der Gedanke einer Oxydation der Salzsäure zu Chlor durch Filtrierpapier wurde zuerst von L. L. de KONINCK ausgesprochen[10]. Er führt dies auf die Bildung von NO-Verbindungen zurück, die unter dem Einfluß der Feuchtigkeit und der Porosität des Filtrierpapiers aus dem atmosphärischen Stickstoff und Sauerstoff entstehen.

Die Erklärung scheint uns heute etwas ungewöhnlich und konnte auch durch folgenden einfachen Versuch widerlegt werden.

Ein Filter (Schleicher & Schüll 589) wurde im Vakuumexsikkator längere Zeit bei einem Vakuum von 5 mm gehalten, um die adsorbierte Luft abzupumpen. Hernach wurde der Exsikkator mit Sauerstoff gefüllt und die Füllung durch ständiges Einleiten von Sauerstoff konstant erhalten. Es wurde so das Eindiffundieren von Luft verhindert. Auf das in der Sauerstoffatmosphäre liegende Filter wurden nacheinander Salzsäure und Jodkaliumlösung aufgetropft. Es trat auch in diesem Fall, bei Abwesenheit von Stickstoff, die an der Blaufärbung des Papiers erkenntliche Zersetzung des Jodsalzes ein.

Da nun Salzsäure unter der Einwirkung von Luft und Licht nach den Beobachtungen vieler Forscher unter Chlorabscheidung zersetzt wird, konnte dies auch für den vorliegenden Fall vermutet werden, um so mehr, wenn man in Betracht zieht, daß nach

---

[8] Journ. Amer. chem. Soc., **26**.

[9] Bull. Mulhouse, **55**, 547 (1888).

[10] Bull. Soc. Chim., Belgique, **23**, 221—222.

S. G. Mokruschin und E. J. Kryloff[11] die im Filtrierpapier adsorbierte Salzsäure in monomolekularer Schicht vorhanden ist, also eine überaus große Reaktionsfläche aufweisen muß, die mit dem adsorbierten Sauerstoff in Reaktion tritt. Daß der vom Filtrierpapier adsorbierte Luftsauerstoff einen Anteil an der Zersetzung der aufgetropften Jodkaliumlösung hat, zeigt folgende Beobachtung: Es wurde ein Filter mit zwei Tropfen 10%iger praktisch eisenfreier Salzsäure (Merck) befeuchtet, in einen gegen Licht geschützten Vakuumexsikkator gelegt, der rasch auf ein Vakuum von 5 mm gebracht wurde. Durch einen in den Exsikkator luftdicht eingesetzten Tropftrichter konnten zwei Tropfen einer 10%igen Jodkaliumlösung auf das Filter gebracht werden, worauf sofort die Blaufärbung auftrat.

Da die Reaktion bei Abwesenheit von Licht und Luft durchgeführt wurde — eine Photolyse also ausgeschaltet war — kann man die Zersetzung nur auf im Filter adsorbierte Stoffe zurückführen, um so mehr, als eine mit Stärke versetzte salzsaure Jodkaliumlösung, die zum Vergleich während des Versuches in den Exsikkator gestellt wurde, nur eine ganz geringe Blaufärbung zeigte.

Zur Klarstellung der Frage, ob in Filtrierpapier tatsächlich eine Oxydation der Salzsäure zu Chlor stattfindet, versuchte ich, die aus einer jodatfreien Jodkaliumlösung abgeschiedene Jodmenge quantitativ zu erfassen, um sie der im Vergleichsversuch freigemachten Jodmenge gegenüberzustellen. Letzterer wurde im Mikrobecher oder in einem kleinen Becherglas durchgeführt. Eine Einwirkung der großen Oberfläche des Filtrierpapiers müßte sich durch eine gegenüber dem Vergleichsversuch erhöhte Jodabscheidung erkennen lassen.

Es wurde zuerst versucht, die Färbung des Filters im Stufenphotometer mit Filtrierpapier als Vergleichsnormale zu messen. Zu diesem Zweck wollte ich mit bekannten Lösungen eine Vergleichsskala aufstellen, an der dann die unbekannten Färbungen gemessen werden sollten.

Wie die beigelegten Kurven (Abb. 1 und 2) zeigen, konnte weder mit Stärkepapier, das selbst aus Schleicher-&-Schüll-Papier 589

[11] Kolloid-Ztschr., **43**, 387—389 (1927). II. Mitteilung. I. Mitteilung. Kolloid-Ztschr., **37**, 144—146.

hergestellt wurde, noch mit unbehandeltem Papier ein befriedigendes Resultat erzielt werden. Wenn auch die Farben für das freie Auge meistens in den einzelnen Proben gleicher Jodkonzentration den gleichen Ton zeigten, so konnten im Stufenphotometer

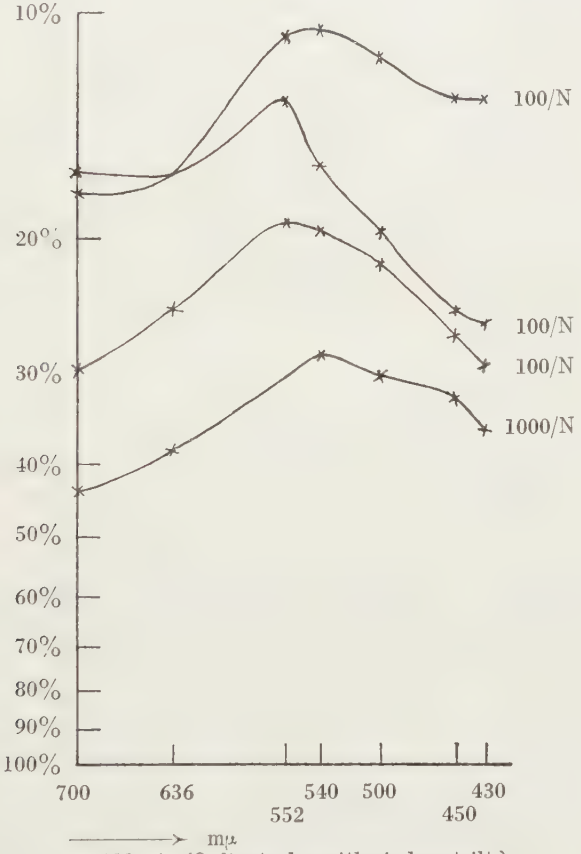


Abb. 1. (Ordinate logarithmisch geteilt.)
Stärkepapier

keine reproduzierbaren Werte erreicht werden. Eine große Rolle spielt auch die Dauer einer Ablesung, da sich mit der Zeit der Farbton — infolge der Flüchtigkeit des Jods — stark ändert (Abb. 3). Es muß bemerkt werden, daß bei den Messungen das Photometer so eingestellt war, daß der ganze Farbfleck ins Okular gelangte, um so die Ungleichmäßigkeit der Färbung auszugleichen.

Es zeigt sich also, daß mit Hilfe von Farbmessungen eine einwandfreie Bestimmung einer Jodabscheidung in Filtrierpapier[12] nicht zu erreichen ist.

Es wurde auch versucht, das gefärbte Filter in eine Stärkelösung einzulegen und dann mit einer 100/n-Natriumthiosulfat-

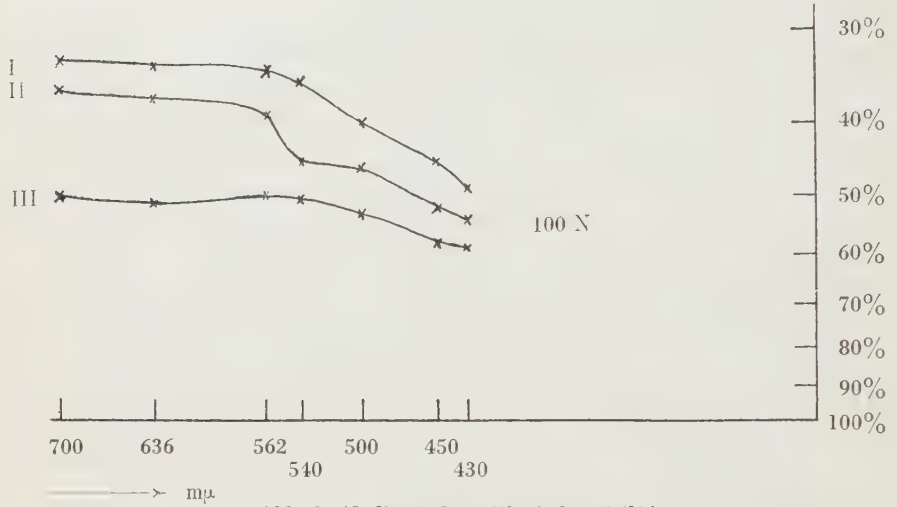


Abb. 2. (Ordinate logarithmisch geteilt.)
Unbehandeltes Filtrierpapier. I Ablesung 1 Minute nach Auftropfen der Salzsäure begonnen. II Ablesung 2 Minuten nach Auftropfen der Salzsäure begonnen. III Wiederholung von II, 5 Minuten nach der ersten Ablesung.

lösung zu titrieren. Die Versuche scheiterten an der zu geringen Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion, deren Grenzkonzentration von 1 : 500.000[13] in diesem Fall unterschritten wurde.

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Titration griff ich auf organische Flüssigkeiten als Indikator zurück, von welchen bereits B. Schwezow[14] bemerkt, daß sie besonders bei verdünnten Lösungen die Stärke übertreffen, was meine Versuche bestätigen. Zur Überprüfung der Methode wurden bekannte Mengen genau gestellter Jodlösungen auf Filtrierpapier gebracht und mit den

[12] Wie es von manchen Autoren versucht wurde.

[13] F. Feigl, „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen", S. 260, Leipzig (1931).

[14] Ztschr. analyt. Chem., **44**, 86 (1905).

einzelnen Lösungsmitteln extrahiert. Es zeigte sich, daß mit Schwefelkohlenstoff die am stärksten gefärbten Lösungen erzielt

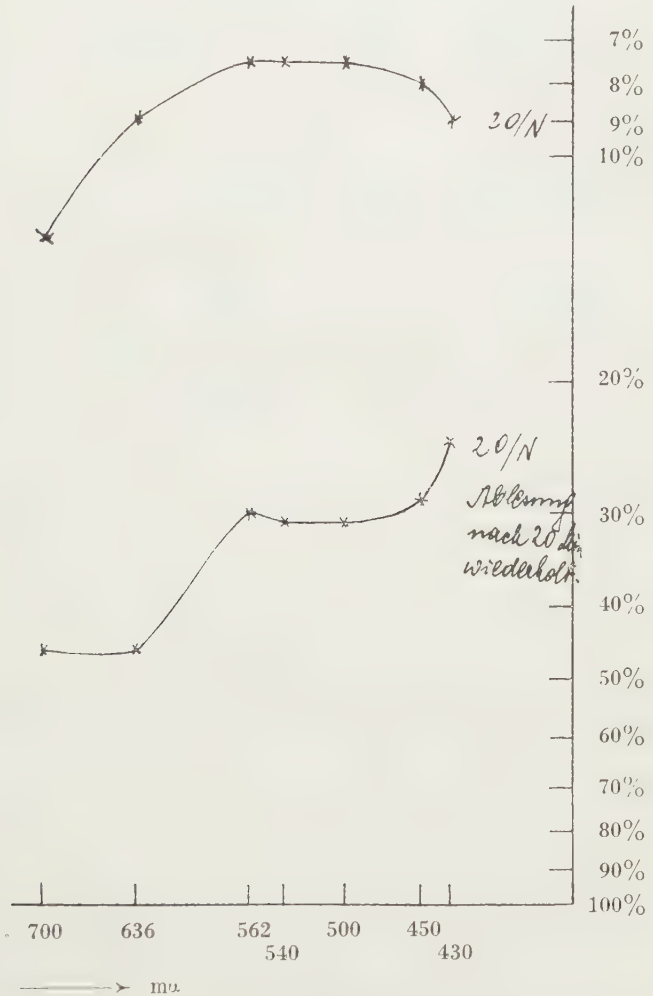


Abb. 3. (Ordinate logarithmisch geteilt.)
Einfluß der Zeit

werden, während Toluol die besten Resultate in bezug auf die Extraktionsgeschwindigkeit ergibt. Eine Mischung beider Lösungsmittel vereinigt die guten Eigenschaften beider. Die Zwei-

phasentitration dieser Lösungen ergab gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten, das heißt die auf das Filter jeweils aufgebrachte Jodmenge konnte quantitativ extrahiert werden. Sobald aber — wie es im Hauptversuch der Fall ist — Salzsäure auf das Filtrierpapier gebracht wurde, konnte das Jod nicht mehr zur Gänze extrahiert werden. Es mußte also, um überhaupt zu einem Resultat zu kommen, während der Titration das Filter in der Flüssigkeit bleiben.

Dies erforderte aber Versuche über die Adsorption von Natriumthiosulfat durch Filtrierpapier, worüber ich in der mir zugänglichen Literatur keine Angaben finden konnte.

In Vorversuchen wurde ermittelt, daß die Entfärbung des in Schwefelkohlenstofftoluol eingelegten Filters in durchschnittlich fünf Minuten erfolgte, weshalb diese Zeit als Dauer der Adsorptionsversuche gewählt wurde. Der Vorgang dabei war folgender: Ein Schleicher-&-Schüll-Filter (Nr. 589) wurde in einem weithalsigen Kolben mit einer bestimmten Menge einer 0,01n-Thiosulfatlösung fünf Minuten geschüttelt, die Lösung abfiltriert, 10 ccm abpipettiert und mit einer 0,01n-Jodlösung unter Zusatz von Stärke auf rein Blau titriert.

10 ccm der Thiosulfatlösung entsprachen 10,2 ccm der Jodlösung.

Adsorptionsversuche:

1. Filtergewicht: 0,4746 g; 20 ccm Thiosulfat; 10 ccm verbrauchten 10,2 ccm Jodlösung . . . . . negativ
2. Filtergewicht: 0,5479 g; wie unter 1., 10 ccm verbrauchten 10,2 ccm Jodlösung . . . . . negativ
3. 40 ccm Thiosulfat; 10 ccm verbrauchten 10,12 ccm Jodlösung mit 0,08 ccm . . . . . positiv
   Von derselben Lösung wurden 10 ccm mit Chloroform als Indikator titriert; Verbrauch 10,2 ccm Jodlösung . negativ
4. Neue Titrierflüssigkeiten: 10 ccm der 100/n-Thiosulfatlösung entsprachen 10,72 ccm Jodlösung.
   a) 30 ccm Thiosulfat; 10 ccm verbrauchten 10,72 ccm Jodlösung . . . . . negativ
   b) Wiederholung; 10 ccm verbrauchten 10,72 ccm Jodlösung . . . . . negativ

5. Wie bei 4.: das Filter zerfaserte teilweise beim Schütteln.
   a) 10 ccm verbrauchten 10,71 ccm Jod mit 0,01 ccm . positiv
   b) 10 ccm verbrauchten 10,70 ccm Jod mit 0,02 ccm . positiv

6. 10 ccm der Thiosulfatlösung entsprachen 10,70 ccm Jodlösung; 40 ccm Thiosulfat; 10 ccm verbrauchten 10,70 ccm Jodlösung . . . . . negativ

Es ist also nach diesen Versuchen eine Adsorption von Natriumthiosulfat durch Filtrierpapier (Schleicher & Schüll 589) nicht anzunehmen.

Die Titration der ersten Zersetzungsversuche wurden mit den ganzen Filtern, die ja nur zum Teil durch Jodabscheidung gefärbt waren, durchgeführt. Dabei wurden auffallend gut übereinstimmende Werte erhalten. Es wurde eine mit ausgekochtem Wasser frisch bereitete Jodkaliumlösung verwendet, welche in 0,01 ccm 0,0100122 g Kaliumjodid, entsprechend 0,007667 g Jod, enthielt. Das Jodkalium wurde nach den Vorschriften von E. Merck auf Abwesenheit von Jodat geprüft. Die zu den Versuchen verwendete Salzsäure war ein Merck'sches Präparat, welches nach den oben genannten Vorschriften auf Eisenfreiheit geprüft wurde. Mit Rhodankalium versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, konnte in seitlicher Durchsicht überhaupt keine Färbung erkannt werden, während eine 10 cm hohe Ätherschicht in der Aufsicht eine noch eben sichtbare schwache Rosafärbung zeigte. Man kann also die Säure als praktisch eisenfrei bezeichnen. Die Säure wurde auch nach Merck mit Jodzinkstärke auf Chlor geprüft.

Von der verwendeten Natriumsulfatlösung entsprachen 1 ccm 0,001287 g Jod.

Die Versuchsbedingungen waren: Auf ein Filter (Schleicher & Schüll 589) wurden 0,1 ccm einer 10%igen Salzsäure und nach zwei Minuten 0,1 ccm der oben genannten Jodkaliumlösung aufgetropft. Dann wurde das Filter im zerstreuten Tageslicht sich selbst 15 Minuten überlassen. Hernach wurde das Filter in einem geräumigen Titrierkolben mit einem Gemisch von 30 ccm Schwefelkohlenstoff und 20 ccm Toluol übergossen und so lange Thiosulfatlösung zugesetzt, bis die letzten Spuren einer Färbung auf dem Filter verschwunden waren. Da zwischen jedem Tropfenzusatz

längere Zeit kräftig umgeschüttelt werden mußte, war die Dauer einer Titration ungefähr fünf Minuten.

1. Verbrauch an Thiosulfat: 0,5 ccm, entsprechend 8,39% der vorhandenen Jodmenge.
2. Verbrauch an Thiosulfat: 0,51 ccm, entsprechend 8,56% der vorhandenen Jodmenge.
3. Verbrauch an Thiosulfat: 0,51 ccm, entsprechend 8,56% der vorhandenen Jodmenge.

In zwei weiteren Versuchen wurde ebenfalls 0,53 und 0,50 ccm verbraucht.

Ein Versuch wurde mit einem qualitativen Filtrierpapier, das einen beträchtlichen Eisengehalt hatte, durchgeführt. Trotzdem konnte keine stärkere Färbung erkannt werden. Der einzige Unterschied war ihr rascheres Auftreten. Obwohl die oben angeführten Werte für die Art der Versuche eine überaus gute Übereinstimmung zeigen, konnten sie als nicht überzeugend angesprochen werden. Einerseits war mit Hilfe der Titration in Stärkelösung kein Resultat zu erzielen, da überhaupt keine Jodstärkefärbung auftrat. Dies kann nur so gedeutet werden, daß die Grenzkonzentration nicht erreicht wurde, was aber nach den angeführten Versuchen der Fall sein sollte. Weiters konnte während der Titrationen beobachtet werden, wie das in den organischen Lösungsmitteln liegende, anfangs durchscheinende Filter durch Aufnahme von wässeriger Flüssigkeit weiß und opak wurde. Es saugte also einen Teil des zugesetzten Thiosulfats auf und entzog es dadurch der Reaktion mit dem Jod.

In einem Blindversuch wurde ein Filter in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelegt und so durchscheinend gemacht; nach Zusatz von 0,62 ccm Thiosulfat war es weiß geworden.

Zur Ausschaltung dieses Fehlers wurde bei den nächsten Versuchen der ungefärbte Rand abgeschnitten und außerdem nur unter Zusatz von 10 ccm Schwefelkohlenstoff titriert.

Versuch 1: Mit 0,1 ccm einer 15%igen Salzsäure und 0,1 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung.

Die übrigen Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei den ersten Zersetzungsversuchen.

Es wurden 0,2 ccm Natriumsulfat verbraucht, entsprechend 0,0026108 g Jod.

Versuch 2: Wie oben: Es wurden 0,15 ccm Thiosulfat verbraucht.

Zum Vergleich wurde ein Versuch mit den gleichen Mengen im Mikrobecher durchgeführt.

Bei Titration mit Schwefelkohlenstoff als Indikator wurden ebenfalls 0,15 ccm verbraucht, also die gleiche Menge wie im Filterversuch. Wenn man für die ersten Zersetzungsversuche, die vom Filtrierpapier aufgesaugten Thiosulfatmengen in Betracht zieht, so sieht man, daß auch in diesen Fällen keine größere Zersetzung als im Becherglasversuch stattgefunden hat. Es zeigt sich also, daß eine saure Jodkaliumlösung in Filtrierpapier nicht oder nur ganz unbedeutend stärker als im Becherglas zersetzt wird. Somit erscheint die Annahme einer Oxydation von Salzsäure in Filtrierpapier als sehr unwahrscheinlich.

Es konnte auch mit dem Reagens von Ganassini[15] weder in mit Salzsäure benetztem Filtrierpapier noch in Silicagel eine Chlorabscheidung nachgewiesen werden.

Nach diesem Autor kann man bekanntlich freies Chlor durch die zufolge von Eosinbildung eintretende Rotfärbung eines mit Bromkalium und ammoniakalischem Fluoreszein getränkten Filtrierpapiers nachweisen. Legt man dieses Reagenzpapier über einen mit Silicagel und Salzsäure beschickten, auf einem Wasserbad erhitzten Tiegel, so ist nicht die geringste Rosafärbung zu erkennen.

Man kann also die von den früheren Autoren beobachtete Zersetzung von salzsauren Jodkaliumlösungen nur auf die in salzsaurer Lösung ganz besonders rasch vor sich gehende Photolyse zurückführen, worüber schon eine größere Anzahl von Untersuchungen vorliegen[16].

---

[15] Boll. chim. farm., **43**, 153 (1904) C., **I.**, 1172 (1904).

[16] A. Kailan, Monatsh. Chem., **34**, 1209 (1913).
H. Stobe und Fr. K. Steinberger, Ztschr. anorg. Chem., **161**, 21 (1927).
K. Suryanarayana, Chem. News, **129**, 108 (1924); C., **II/2**, 1891 (1924).

Zusammenfassung:

Eine Oxydation von Salzsäure in Filtrierpapier ist nicht anzunehmen. Die von den früheren Autoren als dafür beweisend angenommene Zersetzung von Jodkalium muß auf die Einwirkung der Salzsäure im Verein mit dem Licht und der Luft[17] zurückgeführt werden.

[17] H. Stobe und Fr. K. Steinberger (l. c.) konnten zeigen, daß besonders CO_2haltige Luft stark zersetzend wirkt.

Zum mikrochemischen Nachweis des Rheniums.

VORLÄUFIGE MITTEILUNG.

Von

E. Kronmann und **V. Bibikowa.**

Aus dem Institut für seltene Elemente, Moskau.

(Eingelangt am 19. Juli 1932.)

Für den qualitativen mikrochemischen Nachweis des (siebenwertigen) Rheniums wird u. a. dessen Nitronsalz empfohlen[1]. Dieses bildet charakteristische, schwerlösliche, nadelförmige Kristalle, die zu Büscheln und anderen Wachstumsformen sich zusammenhäufen. Leider bildet aber das Nitron auch mit zahlreichen anderen anorganischen Säuren (HNO_3, HNO_2, $HClO_4$, $HClO_3$, HJ, HBr usw.) schwerlösliche kristalline Niederschläge, die zum Teil vom Nitronperrhenat schwer zu unterscheiden sind. Es war also von Wert, einen Weg ausfindig zu machen, auf dem die Kristalle der zuletzt genannten Verbindung als solche unter dem Mikroskop von danebenliegenden anderer Nitronsalze unterschieden werden könnten, und zwar sollten chemische Reaktionen hierfür nutzbar gemacht werden. Als geeignete Reaktion wurde die Bildung von Rheniumsulfid gewählt, die aber so vor sich gehen sollte, daß die Nitronperrhenatkristalle sich nicht zuvor auflösen sollten, da sonst durch die von einem anderen in Lösung gewesenen Schwermetalle herrührende dunkle Sulfidfällung das Bild gestört werden könnte. Es war vielmehr eine Art Pseudomorphose von Rheniumsulfid nach Nitronperrhenat unter Beibehaltung der ursprünglichen Kristallform erwünscht. Es mußten also Bedingungen geschaffen werden, unter denen die Bildung des Rheniumsulfids rascher verläuft als die Auflösung der Nitronperrhenatkristalle, bezw. Diffusion der gebildeten Lösung in den umgebenden Tropfen. Zu diesem Behufe

[1] W. Geilmann und K. Brünger, Ztschr. anorg. Chem., **199**, 77 (1931).

wurde zunächst festgestellt, daß die Fällung von Rhenium(4)-sulfid aus hierfür besonders reduzierten Lösungen bedeutend rascher verläuft als diejenige von Rhenium(7)sulfid[2]. Als reduzierendes Agens wurde Titan(3)chlorid gewählt.

Zur Verkleinerung der Auflösungs- und Diffusionsgeschwindigkeit wurden die Kristalle in Anlehnung an eine kürzlich in dieser Zeitschrift veröffentlichte Arbeit[3] in Gelatine eingebettet. Die Untersuchung gestaltete sich demnach folgendermaßen:

Ein Tropfen salpetersäurehaltiger Kaliumperrhenatlösung wurde auf einem Objektträger mit je einem Tropfen Nitronacetat- und Natriumsulfidlösung versetzt. Zum Gemisch, in dem sich Nitronnitrat- und Nitronperrhenatkristalle gebildet haben (Rhenium(7)sulfid bildet sich unter diesen Bedingungen äußerst langsam), wird ein Tropfen warmer, zirka 10%iger Gelatinelösung zugesetzt, der rasch erstarrt. Auf den erstarrten Gelatinetropfen wird alsdann ein Tropfen Titan(3)chloridlösung gegeben, die langsam die Gelatine hineindiffundiert. Nach Ablauf von zirka einer Stunde färben sich die Nitronperrhenatkristalle infolge der Sulfidbildung braungelb, während die des Nitronnitrats völlig unverändert bleiben. Wenn die Mutterlauge aus irgendwelchen Gründen stören sollte, so kann auf dem Objektträger die rheniumhaltige Lösung mit Nitronacetat gemischt, mit Gelatine versetzt, darauf (wie eine photographische Platte) zur Entfernung der Mutterlauge gewässert und erst hernach zunächst mit Natriumsulfid durchtränkt und dann mit Titantrichlorid behandelt werden.

Diese Technik scheint auch für die Identifizierung von anderen Verbindungen von Wert zu sein. Eine diesbezügliche systematische Untersuchung, wie auch eine des analytischen Verhaltens von vierwertigem Rhenium ist im Gange und wird demnächst veröffentlicht werden.

---

[2] Vergl. R. Juza und W. Biltz, Ztschr. Elektrochem., **37**, 498 (1931); W. Biltz und F. Weibke, Ztschr. anorg. Chem., **203**, 3 (1932).

[3] J. Winckelmann, Mikrochemie, **X**, 437 (1931). Die geschilderte Technik unterscheidet sich von derjenigen von A. Martini, Mikrochemie, **VII**, 236 (1929) insofern, als dieser kristallinische Niederschläge in Kolloiden herbeiführte. Im gegebenen Falle handelt es sich demgegenüber um eine für die Identifizierung eingebetteter Kristalle nutzbar gemachte Pseudomorphose eines amorphen Körpers nach einem Kristall.

Ein Wasserbad für mikroanalytische Zwecke.

Von

Wilhelm Reich-Rohrwig.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 23. Juli 1932.)

Bei qualitativen und besonders bei quantitativen mikroanalytischen Arbeiten ist häufig das Erwärmen und Eindampfen von Flüssigkeiten erforderlich. Die dazu verwendeten Gefäße weichen in Form und Größe von den im makrochemischen Laboratorium benützten stark ab und deshalb ist auch die Anwendung von gewöhnlichen Wasserbädern in der Mikroanalyse recht unzweckmäßig.

Die bekannten Glas- sowie Metallwasserbadaufsätze, deren Verwendung in der Mikroanalyse z. B. F. Emich für das Eindampfen von Flüssigkeiten in Zentrifugenröhrchen angibt[1], bringen wohl die Größe der dampfbeheizten Fläche mit der des Mikrogefäßes in Einklang, ohne jedoch die später ausführlich geschilderten Nachteile eines gewöhnlichen Wasserbades auszuschalten.

In der quantitativen anorganischen Mikroanalyse dient der in Verwendung stehende Tiegel oder Becher aus beliebigem Material nicht nur als Fällungsgefäß, sondern in den allermeisten Fällen auch als Wägungsgefäß. Es ist deshalb ganz selbstverständlich, daß man nicht nur für die Fernhaltung jeder Möglichkeit einer Verunreinigung des Gefäßinhaltes, sondern auch für die exakte Reinhaltung aller Gefäßoberflächen sorgen muß. Ein gewöhnliches Wasserbad, welches aus Metall hergestellt und mittels eines Gasbrenners geheizt ist, genügt diesen beiden Anforderungen nicht.

Durch die Einwirkung der Gasflamme bildet sich schon nach

[1] F. Emich, Mikrochemisches Praktikum, II. Aufl., 1931, S. 12.

kurzem Gebrauch des Wasserbades auf dessen metallischer Unterseite eine Oxydschichte, die sich bald lockert und ablöst; durch die

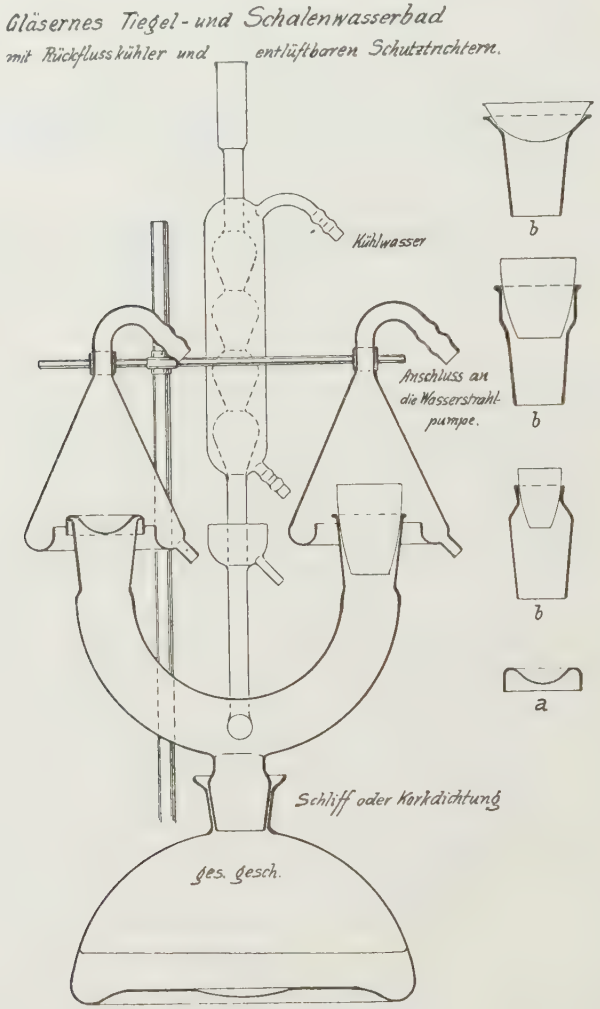


Abb. 1.

aufwärtsströmenden Verbrennungsgase können Teilchen derselben mitgerissen werden, wodurch die Möglichkeit einer Verunreinigung der Lösung, die eben eingedampft wird, gegeben ist.

Ein weiterer Nachteil des gewöhnlichen Wasserbades liegt in der Beschickung desselben mit Leitungswasser; aus diesem setzt sich an der Außenseite des Eindampfgefäßes ein Beschlag ab, der nur schwer zu entfernen ist und der bei Gefäßen, die auf der Mikrowaage gewogen werden sollen, unbedingt vermieden werden muß.

Aus Gründen der Zeitersparnis ist es für mikrochemische Arbeiten wichtig, möglichst alle hierzu erforderlichen Apparate in einem Raum aufzustellen, in dem sich gewöhnlich auch die Mikrowaage befindet. Die Aufstellung eines gewöhnlichen Wasserbades, selbst in einem entlüfteten Abzug des gleichen Raumes, erscheint recht bedenklich, weil der demselben entströmende Wasserdampf den Feuchtigkeitsgehalt der Zimmerluft bald merklich verändert; falls auf demselben Säuren oder Ammoniak abgedampft werden, sind die in der Nähe befindliche Mikrowaage sowie alle anderen aus Metall verfertigten Apparate äußerst gefährdet.

Zur Vermeidung aller aufgezählten Nachteile erfolgte die Konstruktion des Wasserbades, welches auf Seite 190 abgebildet ist und das im folgenden beschrieben sei:[2]

Auf einer elektrischen Heizplatte[3] befindet sich ein niedriger Kolben aus Jenaglas, der mit destilliertem Wasser beschickt wird und zur Entwicklung des Wasserdampfes dient. In den Hals dieses Kolbens ist eine weite Aufsatzröhre eingepaßt, die in zwei oder mehrere Tuben geteilt sein kann — nebenstehend ist die zweiarmige Ausführung abgebildet — und deren obere Öffnung zur Aufnahme der Gefäße dient, in welchen das Erwärmen und Eindampfen der Flüssigkeit erfolgen soll; der überschüssige, zur Heizung der Mikrogefäße nicht benötigte Wasserdampf wird in einem kleinen Birnenkühler, der seitlich von der Aufsatzröhre abzweigt, kondensiert. Bei zeitweisem Leerstehen einer Aufsatzöffnung bedeckt man dieselbe mit einem Uhrglase oder noch zweckmäßiger mit einer gläsernen Verschlußkappe, in der Abbildung mit a bezeichnet. Die Öffnungen der Dampfarme haben einen Durchmesser von 29 bis 30 mm, welche Weite für die meisten in der Mikroanalyse verwendeten Tiegel und Schälchen sowie auch für den Glaseinsatz für Zentrifugeröhrchen nach F. Emich paßt. Bei Benützung größerer wie auch kleinerer Gefäße läßt sich die Größe der Öffnung durch Verwendung gläserner Einsätze, in der Abbildung mit b bezeichnet, in einfacher Weise anpassen. Über der Öffnung jedes Dampfarmes befindet sich ein gläserner Schutztrichter, der an einem Stativ, horizontal und vertikal verstellbar, angebracht ist und durch An-

[2] Der Apparat, der seit längerer Zeit im Institut in Verwendung steht und sich ausgezeichnet bewährt hat, wird von der Firma Paul Haack, Wien, IX., Garelligasse 4, hergestellt; er ist in Österreich gesetzlich geschützt und in Deutschland zum Musterschutze angemeldet.

[3] Weniger gut läßt sich statt dessen auch ein Gasbrenner verwenden.

schluß an eine Absaugpumpe — z. B. an eine Wasserstrahlpumpe — entlüftet wird. Die Verwendung eines entlüfteten Schutztrichters bietet nicht nur den Vorteil des verläßlichen Fortschaffens der im Mikrogefäß verdampften Flüssigkeiten — selbst konzentrierte Säuren sowie Ammoniak lassen sich ohne Gefährdung der Luft des Raumes verdampfen — sondern die im Gefäße befindliche Flüssigkeit ist auch gegen Verunreinigungen durch Sedimente der Zimmerluft bestens geschützt.

Das Nachfüllen des Dampfentwicklungskolbens mit destilliertem Wasser ist nur recht selten erforderlich, da infolge der Kühlung beinahe kein Wasserdampf aus der Apparatur entweicht.

Faßt man die Vorzüge des beschriebenen Wasserbades gegenüber einem gewöhnlichen, aus Metall verfertigten mit Gasbeheizung vergleichend zusammen, so ergibt sich folgendes:

Die Verfertigung des Apparates aus Glas gewährleistet die größte Reinlichkeit selbst bei andauerndem Betriebe; infolge der elektrischen Heizung wird eine Verunreinigung der eindampfenden Flüssigkeit durch die Verbrennungsgase und mit denselben mitgerissenen Metalloxydteilchen vermieden. Durch die Verwendung von destilliertem Wasser zur Erzeugung des Wasserdampfes wird die Reinhaltung der Außenwand des Mikrogefäßes beim Eindampfen gewährleistet; weiters bleibt der Feuchtigkeitsgehalt der Zimmerluft unverändert, da der überschüssige Wasserdampf mittels Kühlers kondensiert wird; schließlich bietet die Verwendung eines entlüfteten Schutztrichters neben dem Vorteile des Schutzes der eindampfenden Lösung vor Verunreinigungen aus der Luft des Raumes noch den Vorteil der Möglichkeit einer Aufstellung dieses Wasserbades in einem Arbeitsraum, in dem sich auch die Mikrowaage befindet.

Quantitative Mikro-Gesamtanalysen von Ceylon-Thorianiten.

Von

Friedrich Hecht.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien[1].

(Eingelangt am 11. August 1932.)

In Weiterführung meiner Arbeiten über die Morogoro-Uraninite[2] wandte ich mich einer anderen stark radioaktiven Mineralgattung, den Thorianiten, zu, da auch bei diesen die Frage ihrer geologischen Altersbestimmung aus Gründen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, von größter Wichtigkeit ist[3]. Wie bereits in einer früheren Arbeit, welche gemeinsam mit W. Reich-Rohrwig ausgeführt worden war[4], erwähnt wurde, bestand diese Absicht schon seit einiger Zeit. Das vorhandene Material[5], das aus Ceylon stammt, besteht aus vielen kleinen, würfelförmigen, fast schwarzen Kriställchen, deren Gewicht sich etwa zwischen 33 und

[1] Herrn Professor Dr. A. Franke, in dessen Institut die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, bin ich für sein reges Interesse und seine tatkräftige Unterstützung zu besonderem Danke verpflichtet.

[2] F. Hecht, Mitt. Inst. Ra-Forschung, Wien, Nr. 281 (Sitz.-Ber. Akad. Wissensch. Wien, Math.-naturw. Kl., IIa, **140**, 599 [1931]; ferner diese Ztschr., **X**, 45 (1931).

[3] Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Elizabeth Thompson Science Fund in Boston, der mir eine Mikrowaage nach Starke und Kammerer samt allem Zubehör eigens für diese und ähnliche Arbeiten zur Verfügung gestellt hat, sowie Herrn Professor Alfred C. Lane vom Tufts College in Boston, Herrn Professor G. P. Baxter von der Harvard University in Cambridge und Herrn Professor Dr. Gerhard Kirsch vom Radiuminstitut in Wien, welche diese Widmung vermittelten, an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank auszusprechen.

[4] F. Hecht und W. Reich Rohrwig, Monatsh. Chem., **53** und **54**, 596 (1929).

[5] Für die freundliche Überlassung sei dem Vorstand des Wiener Radiuminstituts, Herrn Professor Dr. St. Meyer, bestens gedankt.

140 mg bewegt. Infolgedessen ist eine vollständige Analyse jedes einzelnen dieser Kristalle nur nach Mikromethoden möglich. In der Tat gelang es auch hier wie bei den Morogoroerzen, an einer einzigen Einwaage von gepulvertem, homogenisiertem Material quantitative Gesamtanalysen auszuführen. Lediglich für die Bestimmung der Feuchtigkeit und des Glühverlustes wurde eine eigene Einwaage verwendet, da nach dem Glühen des Minerals die Löslichkeitsverhältnisse nicht ganz dieselben bleiben wie vorher. Die bisher mit Erfolg angewendete Analysenmethode, welche in der Zukunft vielleicht hie und da noch kleine Verbesserungen erfahren dürfte, ist im folgenden beschrieben, wobei zur besseren Verdeutlichung eine graphische Darstellung des Analysenganges dient[6].

Ein Platintiegel samt Platintauchfilter werden gewogen, hierauf wird das Filter quer über den oberen Rand des Tiegels gelegt oder auf die Waagschale neben den Tiegel gestellt, die Einwaage des Minerals hineingebracht und wieder gewogen. Aus einer Kapillarpipette werden dann etwa 15 Tropfen Salpetersäure (1 : 1) zugesetzt und unter Aufsetzen einer gestielten Glaskugel auf dem Wasserbad erwärmt, worauf sich das Mineral bis auf einen kleinen Rückstand löst. Das Filter wird während des Lösens beiseitegestellt. Die Lösung wird nun durch das Filter in einen zweiten, samt Platinfilter gewogenen Platintiegel übergesaugt und mehrmals mit heißem, schwach salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen: Filtrat F_1. Durch Schwenken des Tiegels gelingt es, ihn mit wenig Wasser jedesmal gründlich auszuspülen. Tiegel und Filter mit dem unlöslichen Rückstand werden nun etwa fünf Minuten lang im elektrischen Ofen geglüht und gewogen (1000°). Hierauf wird mit etwas Wasser und Schwefelsäure befeuchtet und mit einem Platindraht, in den mehrere übereinanderliegende Ösen geschlungen worden sind, Flußsäure, welche aus einer Platinretorte destilliert wurde, durch Abstreifen in den Tiegel gebracht, und zwar etwa zehnmal hintereinander. Sodann wird erst auf dem Wasserbade, schließlich auf einer elektrischen Heizplatte vollkommen abgeraucht. Nach abermaliger Wägung gibt die Gewichtsdifferenz an, wieviel von dem säureunlöslichen Rückstand Kieselsäure gewesen ist. Das

[6] Bezüglich der apparativen Einzelheiten sei auf eine in dieser Zeitschrift demnächst erscheinende, mit W. Reich-Rohrwig gemeinsam ausgeführte Arbeit über Gesamtmikroanalysen von Uraniniten verwiesen.

Filtrat F_1 wird auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft und nach Zusatz von zweimal je zwei Tropfen Salpetersäure und zwei Tropfen Wasser die ursprünglich lösliche Kieselsäure abgeschieden. Nach Aufnehmen mit 2 ccm 10%iger, heißer Salpetersäure wird durch das mit dem Tiegel zusammen gewogene Filter filtriert und zuerst mehrmals mit heißer, 10%iger Salpetersäure, schließlich mit heißem Wasser noch einmal nachgewaschen. Das Filtrat F_2 wird in einem Porzellantiegel aufgefangen. Tiegel und Filter mit der Kieselsäure werden geglüht (1000°) und gewogen. Von einem Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure ist angesichts der geringen Menge des Rückstandes abzusehen. F_2 wird zur Trockene verdampft, mehrmals mit einigen Tropfen Wasser und Salzsäure so abgeraucht, daß es zu keiner bedenklichen Gasentwicklung kommt, schließlich auf ein Volumen von etwa 6 ccm verdünnt und in die heiße, mit zwei bis drei Tropfen konz. Salzsäure angesäuerte Lösung eine halbe Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Von dem entstandenen Sulfidniederschlag wird durch ein Porzellantauchfilter in einen Porzellantiegel abfiltriert: F_3. Das Porzellanfilter, auf dem sich die Sulfide befinden, wird in dem Porzellantiegel, in dem die Fällung erfolgt ist, belassen, der Boden des Tiegels mit einigen Tropfen gelben Schwefelammons bedeckt und einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Sodann wird durch dasselbe Porzellanfilter in einen Porzellantiegel filtriert: F_4. Der Rückstand R wird mit 1 ccm verdünnter Salpetersäure erwärmt, hierauf setzt man noch einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure hinzu und saugt die Lösung unter mehrmaligem Waschen mit heißer Salpetersäure (1 : 1) durch das Porzellanfilter in einen gewogenen Platintiegel, wo sie nach Zusatz einiger Tropfen reinster Schwefelsäure erst auf dem Wasserbade, später auf der elektrischen Heizplatte zur Trockene verdampft wird. Nach der Wägung werden ein Tropfen Salpetersäure und zwei Tropfen Schwefelsäure zugefügt, nach nochmaligem Abrauchen zur Trockene wird abermals gewogen. Der Rückstand ist Bleisulfat[7] (Glühen bei 600–700°). F_4 wird mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, dann eingedampft, mit wenig verdünnter

[7] Außer Blei ist an dieser Stelle kein weiteres Metall der H_2S-Gruppe anwesend (höchstens Bi könnte allenfalls in Spuren vorhanden sein).

Salzsäure aufgenommen und neuerlich Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Gemenge von Schwefel und eventuellem, ganz geringem Sulfidniederschlag wird durch ein Porzellanfilter abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen, die Lösung fortgegossen. Der filtrierte Niederschlag wird nun im Tiegel mit heißer Salzsäure (1:1) behandelt, die Flüssigkeit durch das Porzellanfilter in einen gewogenen Porzellantiegel filtriert und mit etwas heißem Wasser nachgewaschen. Nach Eindampfen zur Trockene wird mehrmals mit Salpetersäure abgeraucht und schließlich geglüht und gewogen. Es ergibt sich erfahrungsgemäß nur ein ganz geringer Rückstand, dessen Identifizierung mit Zinn oder Antimon infolgedessen kaum möglich ist[8].

F_3 wird im Porzellantiegel zur Trockene verdampft, der Rückstand wird mit einigen Tropfen Wasser und zwei Tropfen Salpetersäure zwecks Oxydation befeuchtet, abermals eingedampft, sodann mit etwa 8 ccm Wasser und vier bis fünf Tropfen Salzsäure aufgenommen und zu der auf dem Wasserbad erwärmten Lösung ungefähr 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt. Nach 20 Minuten Erwärmen wird mit (womöglich kohlensäurefreiem) Ammoniak stark ammoniakalisch gemacht und noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade bedeckt weiter erwärmt. Es werden dann noch einige Tropfen Ammoniak zugesetzt, bis die Lösung wieder deutlich danach riecht, der entstandene Niederschlag durch ein Porzellanfilter filtriert und die Lösung in einen geräumigen Porzellantiegel abgesaugt. Gewaschen wird mit heißem, schwach ammoniakalischem Wasser. Der Niederschlag besteht aus Eisen- und Aluminiumhydroxyd, ferner den Hydroxyden der seltenen Erden und des Thoriums. Das Filtrat F_3 enthält das Uran als Lösung eines dunkelgelben Komplexsalzes, ferner Calcium und Magnesium ebenfalls als Komplexsalze[9]. Diese Art der Trennung, die Hydroxylaminmethode, stammt von JANNASCH[10], fand aber in der Analyse der Pechblenden bei anderen Autoren bis-

[8] In der Analysentabelle mit „SnO_2?“ bezeichnet, da nach den bisher in der Literatur angeführten Thorianitanalysen eher Zinn als Antimon zu erwarten ist.

[9] Vergl. A. S. KOMAROWSKY und W. J. GOREMYKIN, Ztschr. analyt. Chem., **87**, 339 (1932).

[10] P. JANNASCH und J. SCHILLING, Journ. prakt. Chem., **72**, 26 (1905); P. JANNASCH, ebenda, 35.

her weniger Beachtung. Mit dem Ziel der Abtrennung der seltenen Erden vom Uran wurde sie, soweit mir bekannt ist, erstmalig von mir und einem Mitarbeiter angewendet[11]. Die Hydroxyde werden in einigen Tropfen Wasser und Salzsäure unter Erwärmen gelöst und die Lösung durch dasselbe Porzellanfilter in einen Porzellantiegel gesaugt. Hierauf wird wieder 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat zugesetzt, 20 Minuten erwärmt, mit (kohlensäurefreiem) Ammoniak stark ammoniakalisch gemacht, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, noch etwas Ammoniak zugesetzt und in denselben Tiegel filtriert, in dem F_3 inzwischen teilweise eingedampft worden ist. Die Auflösung und neuerliche Fällung der Hydroxyde wird mit $^1/_2$ g Hydroxylaminchlorhydrat noch ein drittes Mal wiederholt, das Filtrat abermals mit F_3 vereinigt. Das Filtrat F_3 wird so lange auf dem Wasserbad eingedampft, bis Gasblasen infolge Zersetzung des Hydroxylamins auftreten. Nunmehr wird der Tiegel mit einer gestielten Glaskugel bedeckt, nach und nach unter stetem Erwärmen auf dem Wasserbad rauchende Salpetersäure zugefügt (zweimal je etwa 10 Tropfen), bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Dann wird die Glaskugel mit Wasser abgespült und die Flüssigkeit eingedampft. Nach einiger Zeit, wenn durch das Eindampfen die Säurekonzentration gestiegen ist, beginnt eine neuerliche Gasentwicklung (Königswasser!), worauf abermals die Glaskugel aufgesetzt und noch etwas rauchende Salpetersäure zugefügt wird. Sobald die Gasentwicklung wieder nachgelassen hat, kann die Glaskugel endgültig abgenommen, abgespült und die Flüssigkeit gefahrlos zur Trockene verdampft werden. Dieser Vorgang dauert zwar bis zu einem halben Tage, doch sind dann nicht nur das Hydroxylamin, sondern auch die Ammonsalze zum größten Teil oder ganz zerstört. Man raucht nun noch zweimal mit einigen Tropfen Wasser und Salzsäure ab, nimmt dann mit etwa 6 ccm heißem Wasser und vier bis fünf Tropfen Salzsäure auf und führt unter Zugabe von 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat noch eine Hydroxylamintrennung aus, da bei der dreimaligen, ursprünglichen Trennung meistens ein ganz kleiner Teil der Hydroxyde, vor allem des Eisens, in Lösung bleibt und demnach nochmals vom Uran getrennt werden muß. Ein Auflösen und abermalige Trennung mit Hydroxylaminchlorhydrat ist angesichts

[11] Noch unveröffentlichte Versuche.

der geringen Menge des entstehenden Niederschlages überflüssig. Das Filtrat wird ebenso wie F_5 mit rauchender Salpetersäure behandelt, bis die Ammonsalze und das Hydroxylamin zerstört sind.

Die zum dritten Male gefällte Hauptmenge der Hydroxyde ebenso wie die eben erwähnte Restfraktion werden samt den Filtern in den Tiegeln mit je etwa fünf Tropfen Salpetersäure und einigen Tropfen Wasser erwärmt, die Lösungen werden in einen samt Filter gewogenen Platintiegel übergesaugt und mehrmals mit warmer, verdünnter Salpetersäure nachgespült. Es wird auf ein Volumen von etwa 6 ccm gebracht, worauf ungefähr 1½ ccm einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung zugesetzt werden. Hauptsächlich Thorium und ein Teil der seltenen Erden fallen als Oxalate aus. Die Fällung wird über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tage wird durch das Platinfilter in einen samt Filter gewogenen Platintiegel filtriert: F_6. Als Waschflüssigkeit dient eine heiße Mischung von einem Teil kalt gesättigter Oxalsäurelösung mit drei Teilen Wasser. Tiegel, Filter und Niederschlag werden im Trockenschrank vorgetrocknet, sodann im elektrischen Ofen allmählich erhitzt und etwa 5 Minuten bei 1000° geglüht. Die Wägung ergibt Oxyde des Thoriums und der seltenen Erden. F_6 wird eben ammoniakalisch gemacht, dann werden unter Anwendung von zwei Tropfen Methylorange bei einem Gesamtvolumen von 6 bis 8 ccm zwei Tropfen Salpetersäure[12] über den Neutralpunkt hinaus zugegeben und hierauf die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Es fällt meistens ein neuerlicher Niederschlag, bestehend aus dem Rest der seltenen Erden, aus. Es würde an dieser Stelle auch Calcium sich teilweise ausscheiden, doch befindet es sich infolge der dreimaligen Ammoniak-Hydroxylamintrennung in F_5. Der Niederschlag wird womöglich über Nacht absitzen gelassen, dann die Lösung in einen Porzellantiegel abgesaugt (F_7) und mit der vorhin erwähnten Oxalsäurelösung, welche mit Ammoniak etwas abgestumpft worden ist, der Niederschlag gewaschen. Tiegel, Filter und Niederschlag werden ebenso wie bei der ersten Oxalatfällung behandelt, die Wägung ergibt den Rest der seltenen Erden.

[12] Wo nichts anderes bemerkt ist, ist unter „Salpetersäure" oder „Salzsäure" immer die konzentrierte (p. a.) Säure gemeint.

Der Oxydrückstand des Thoriums + erster Fraktion der seltenen Erden wird nun zur Abtrennung des Thoriums folgendermaßen weiterverarbeitet: man bringt in den Tiegel, in den auch das Filter gestellt wird, möglichst wenig Kaliumpyrosulfat (durch Entwässern von p. a. Kaliumbisulfat bereitet) und erhitzt erst schwach, später stärker bis zur Rotglut. Durch Auf- und Abziehen des mittels einer mit Platinspitzen versehenen Pinzette gehaltenen Platinfilters entlang der Tiegelwand gelingt es so, auch Rückstandsspuren aufzuschließen, welche den Tiegelwänden anhaften. Nach dem Erkalten der Schmelze wird der Tiegel zur Hälfte mit Wasser gefüllt, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und einige Zeit erwärmt, bis alles bis auf die Sulfate (teilweise Kaliumdoppelsulfate) der seltenen Erden und des Thoriums in Lösung gegangen ist. Bei Anwendung von genügend viel Salpetersäure lösen sich gewöhnlich auch diese völlig. Die Lösung (samt eventuell noch vorhandenem Niederschlag) wird nun stark ammoniakalisch gemacht und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem sich die Hydroxyde (welche stark sulfathältig sind) gut abgesetzt haben, werden sie filtriert und mit heißem, schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen. Diese Fällung hat den Zweck, das in großer Menge vorhandene Kaliumsulfat zu entfernen. Das Filtrat wird dabei zweckmäßig in einem gläsernen Mikrobecher oder in einem Platintiegel aufgefangen, damit man es sofort erkennen kann, wenn etwa Hydroxyde durch das Filter durchgelaufen sind, oder in demjenigen Teil der salpetersauren Lösung, der sich in dem Stielrohr des Tauchfilters befunden hat, erst entstanden sind. (Es empfiehlt sich daher im Falle, als man völlige Lösung der Sulfate in Salpetersäure erzielt hat, diese Lösung vor der Fällung mit Ammoniak erst in einen anderen Platin- oder Porzellantiegel überzusaugen.) Ist demnach das Filtrat nicht klar, so wird es kurz auf dem Wasserbade erwärmt und der zusammengeballte Niederschlag durch ein Porzellanfilter neuerlich filtriert. Danach ist es stets klar. Die sämtlichen Hydroxyde werden in Salpetersäure gelöst, nach Übersaugen in einen Porzellantiegel neuerlich mit Ammoniak gefällt und nach Filtration durch ein Porzellanfilter in einigen Tropfen Wasser und Salpetersäure unter Erwärmen gelöst, die Lösung wird in einen Porzellantiegel gesaugt. Hierzu kommt die salpetersaure Lösung der Oxyde der

zweiten Fraktion der seltenen Erden (obwohl diese kaum Thorium enthält), worauf zur Trockene verdampft wird. Zur völligen Vertreibung der Mineralsäure wird noch zwei- bis dreimal mit einigen Tropfen Wasser zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird mit 20 Tropfen einer 5%igen Ammonnitratlösung kurz auf dem Wasserbade erwärmt, sodann werden 7 bis 10 Tropfen 3%igen Wasserstoffsuperoxyds zugesetzt, worauf sich Thoriumperoxydhydrat in gallertiger, ausgezeichnet filtrierbarer Form abscheidet. Die Flüssigkeit wird durch ein Porzellanfilter in einen samt Filter gewogenen Platintiegel gesaugt; F_{10}. Der Niederschlag wird zwecks neuerlicher Fällung in Salpetersäure gelöst, in einen samt Filter gewogenen Platintiegel übergesaugt, die Lösung zur Trockene verdampft, dreimal mit Wasser eingedampft und abermals in der schon beschriebenen Weise mit Wasserstoffsuperoxyd gefällt. Das Filtrat wird mit F_{10} vereinigt. Tiegel + Filter mit dem Thoriumperoxydhydratniederschlag werden zuerst im Trockenschrank bei 110° erhitzt, sodann im elektrischen Ofen bei allmählich steigender Temperatur, schließlich bei etwa 1000° kurz geglüht. Die Wägung ergibt ThO_2. (Die vereinigten Filtrate F_{10} [4 ccm] können mit zwei Tropfen Salpetersäure und einigen Tropfen einer kalt gesättigten Ammonoxalatlösung versetzt werden, falls man sich nicht damit begnügt, die seltenen Erden aus der Differenz der Summe aller Oxyde [seltene Erden + Thorium] minus dem Thoriumoxyd zu berechnen. Der entstandene Niederschlag von Oxalaten der seltenen Erden wird nach 12 Stunden filtriert und zu Oxyden geglüht.)

Das Filtrat F_7, welches noch Eisen, Aluminium, Titan und Zirkon enthält, wird zunächst auf dem Wasserbad soweit als möglich eingedampft, hierauf der Rückstand im Trockenschrank anfänglich bei 110°, dann allmählich steigernd bis 190° und endlich auf der elektrischen Heizplatte erhitzt. Sobald die Oxalsäure fortsublimiert ist, wird ganz schwach geglüht und hierauf in Salzsäure unter Erwärmen gelöst und mit einem Tropfen Salpetersäure oxydiert. Sodann wird die Lösung unter Nachspülen mit heißem Wasser in einen mit Filter gewogenen Platintiegel gesaugt und in diesem mit Ammoniak gefällt. Der Hydroxydniederschlag wird nach einer Viertelstunde durch das Filter abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen, sodann im Trockenschrank kurz getrocknet, im elektrischen Ofen geglüht (1000°) und als Fe_2O_3 +

$+ Al_2O_3 + ZrO_2 + TiO_2$ gewogen, während das Filtrat fortgegossen wird. Sodann wird ein Aufschluß mit möglichst wenig Kaliumpyrosulfat vorgenommen, die Schmelze in wenigen Kubikzentimetern Wasser und zehn Tropfen Salzsäure gelöst, die Lösung in einen Porzellantiegel gesaugt und längere Zeit auf dem Wasserbade Schwefelwasserstoff zur Fällung des Platinsulfids eingeleitet. Dieses wird durch ein Porzellanfilter filtriert; F_{11}. Das in einen Porzellantiegel gesaugte Filtrat wird auf dem Wasserbad konzentriert. Sollte sich dabei noch etwas Platinsulfid abscheiden, so wird nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und abermals durch ein Porzellanfilter in einen Porzellantiegel filtriert; (F_{11}). Das Filtrat wird gekocht. Nunmehr werden Fe, Al, Zr, Ti mit Ammoniak ausgefällt, um die relativ großen Mengen von Kaliumsulfat zu entfernen. Es wird durch ein Porzellanfilter filtriert, der Niederschlag in einigen Tropfen Wasser und Salzsäure gelöst und die Lösung unter Nachspülen in einen samt Filter gewogenen Porzellantiegel übergesaugt (Platinsulfid- und Hydroxydfällung können auch vertauscht werden). Dann wird 0,1 g Weinsäure hinzugefügt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, ammoniakalisch gemacht, noch eine Zeitlang Schwefelwasserstoff eingeleitet und hierauf filtriert: F_{12}. Der Niederschlag wird geglüht und als Fe_2O_3 gewogen. Das in einen samt Filter gewogenen Platintiegel gesaugte Filtrat F_{12} wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert, mit einer wässerigen, 6%igen Kupferronlösung[13] in ausreichendem Überschuß gefällt, der Niederschlag filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Sodann wird er allmählich vorsichtig verglüht, zuletzt kurz im elektrischen Ofen bei 1000° erhitzt und als $ZrO_2 + TiO_2$ gewogen. Die Differenz zwischen einerseits $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + ZrO_2 + TiO_2$ und anderseits $ZrO_2 + TiO_2$ und Fe_2O_3 läßt auf die vorhandene Menge Al_2O_3 schließen. Der geglühte Rückstand $ZrO_2 + TiO_2$ wird mit möglichst wenig Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze in 2 ccm kaltem Wasser und 6 Tropfen konzentrierter Salzsäure unter Umrühren mit dem Filterstäbchen in der Kälte gelöst, die Lösung in einen samt Filter gewogenen Platintiegel übergesaugt und nach Zusatz von einigen Tropfen 3%igen Wasserstoffsuperoxyds zwecks Oxydation

[13] E. Schwarz v. Bergkampf, Ztschr. analyt. Chem., 83, 345 (1931).

des Titans das Zirkon mit Natriumsubphosphat[14] als ZrP_2O_6 gefällt. Nach dem Ausflocken des Niederschlages (eventuell Erwärmen unter Ergänzen des Wasserstoffsuperoxyds) wird filtriert, geglüht und als ZrP_2O_7 gewogen. Aus diesem läßt sich ZrO_2 berechnen. Die Differenz aus $ZrO_2 + TiO_2$ und ZrO_2 ergibt TiO_2.

Der Eindampfrückstand der Lösung, welche nach der Zerstörung des Hydroxylamins noch die Nitrate des Urans, Calciums und Magnesiums enthält (in der graphischen Darstellung mit F_5 zusammenfallend), wird nun in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und die Lösung mittels einer gebogenen Glaskapillare durch ein Porzellanfilter in einen bei 110° konstant getrockneten und gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher übergesaugt. Man spült mit heißem Wasser nach und trachtet, ein allzu großes Volum zu vermeiden, um nicht wieder in dem Filterbecher eindampfen zu müssen. Nun fällt man das Uran mit 8-Oxychinolin[15] und bestimmt als Uranoxin; F_8. Das Filtrat wird in einem Porzellantiegel eingedampft, schwach geglüht, wobei sich meistens herausstellt, daß, vermutlich aus der zur Zerstörung des Hydroxylamins verwendeten Salpetersäure, wägbare Mengen Eisen hinzugekommen sind, welche der Oxinfällung zu entgehen scheinen. Ist also der Rückstand bräunlich gefärbt, so fällt man nach Auflösen in wenigen Tropfen Wasser und Salzsäure mit einigen Tropfen kohlensäurefreien Ammoniaks und filtriert das Eisenhydroxyd durch ein Porzellanfilter ab. Das Filtrat wird in einem Porzellantiegel zur Trockene verdampft, mehrmals mit Salpetersäure abgeraucht und der Rückstand zur völligen Vertreibung der Ammonsalze schwach geglüht. Dann wird er mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure befeuchtet, zur Trockene verdampft, in wenig heißem Wasser gelöst und durch die bereits erwähnte, gebogene Kapillare in einen Jenaer Mikrofilterbecher übergesaugt, der vorher durch bloßes Durchsaugen staubfreier Luft getrocknet und dann gewogen worden ist, worauf das Calcium mit Pikrolonsäure[16] gefällt und als Pikrolat bestimmt wird; F_9. Das Filtrat wird in einem samt Filter

[14] Vergl. F. Hecht, Ztschr. analyt. Chem., **75**, 28 (1928)

[15] F. Hecht und W. Reich-Rohrwig, Monatsh. Chem., l. c.; vergl. auch F. Hecht, diese Ztschr., l. c.

[16] R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig, Ztschr. analyt. Chem., **86**, 98 (1931); vergl. auch F. Hecht, diese Ztschr., l. c.

gewogenen Platintiegel aufgefangen, etwas eingedampft, in der Hitze nach Zusatz einiger Tropfen gesättigter Natriumphosphatlösung das Magnesium mit Ammoniak analog der Makrofällung gefällt und noch mit etwa einem Drittel des Volumens an Alkohol[17] versetzt. Nach längerem Stehenlassen wird filtriert und mit wenig 2½%igem Ammoniak gewaschen. Angesichts der nur geringen im vorliegenden Fall zu bestimmenden Mengen Magnesium stört das eventuell nicht ganz in Lösung zu bringende Ammoniumpikrolat kaum, auch nicht beim Verglühen des Niederschlags, welches nach Vortrocknen im Trockenschrank bei allmählicher Steigerung der Temperatur bis zur vollen Glut im elektrischen Ofen erfolgt. Die Wägung ergibt $Mg_2P_2O_7$.

Die Feuchtigkeitsbestimmungen erfolgen in einem sehr kleinen Berliner Porzellantiegel durch Konstanttrocknen einer Einwaage von 5 bis 10 mg bei 110° im Trockenschrank (etwa 2 Stunden) und sodann im elektrischen Ofen bei ungefähr 300° (ebenfalls etwa 2 Stunden). Sodann wird noch 10 bis 15 Minuten lang auf etwa 1000° erhitzt, um den Glühverlust zu bestimmen.

Im folgenden seien einige Beleganalysen mitgeteilt, welche zeigen, daß nach der beschriebenen Methode bei einiger Übung mit befriedigender Genauigkeit Gesamtanalysen kleinster Mengen von Thorianiten, deren Analyse bereits nach Makroverfahren zu den schwierigeren analytischen Problemen gehört, ausführbar sind. Selbstverständlich bin ich mir wohl bewußt, daß diese Methode in bezug auf völlige Exaktheit noch nicht allen Einwendungen standhalten kann, aber für den vorliegenden Zweck scheint sie mir zu genügen, zumal die Bestimmungsmethoden für Pb, U und Th, deren Prozentgehalte die Berechnung des geologischen Alters des Minerals ermöglichen, einwandfrei sein dürften.

[17] Vergl. R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig, l. c. (S. 109).

Beleganalysen (von drei Einzelkristallen).

Einwaagen	38,5 mg	37,0 mg	17,4 mg
Säureunlöslich	0,15%	0,31%	0,06%
(davon SiO_2)	(n. b.[18])	(0,25)	(n. b.[18])
SiO_2 löslich	Spuren	Spuren	0,03
PbO	3,99	4,43	4,35
(Pb)	(3,65)	(4,11)	(4,04)
SnO_2 (?)	0,31	0,05	0,20
Seltene Erden	0,31	0,38	1,97
ThO_2	64,61	60,46	61,91
(Th)	(56,78)	(53,13)	(54,41)
U_3O_8	27,94	30,91	27,34
(U)	(23,69)	(26,21)	(23,18)
Fe_2O_3	0,80[19]	0,49	0,29
Al_2O_3		3,05	1,14
TiO_2	0,33	0,55[20]	0,62[20]
ZrO_2	0,56		
CaO	0,42	0,29	0,11
MgO	—	0,22	—
H_2O (—110°)	—	0,24	—
H_2O (110 bis 300°)	0,04	—	0,04
Gewichtsverlust zwischen 300 und 1000°	0,10	0,32	0,92
Summe	99,56%	101,70%	98,98%
$\frac{Pb}{U + 0{,}25\ Th}$	0,098	0,104	0,110

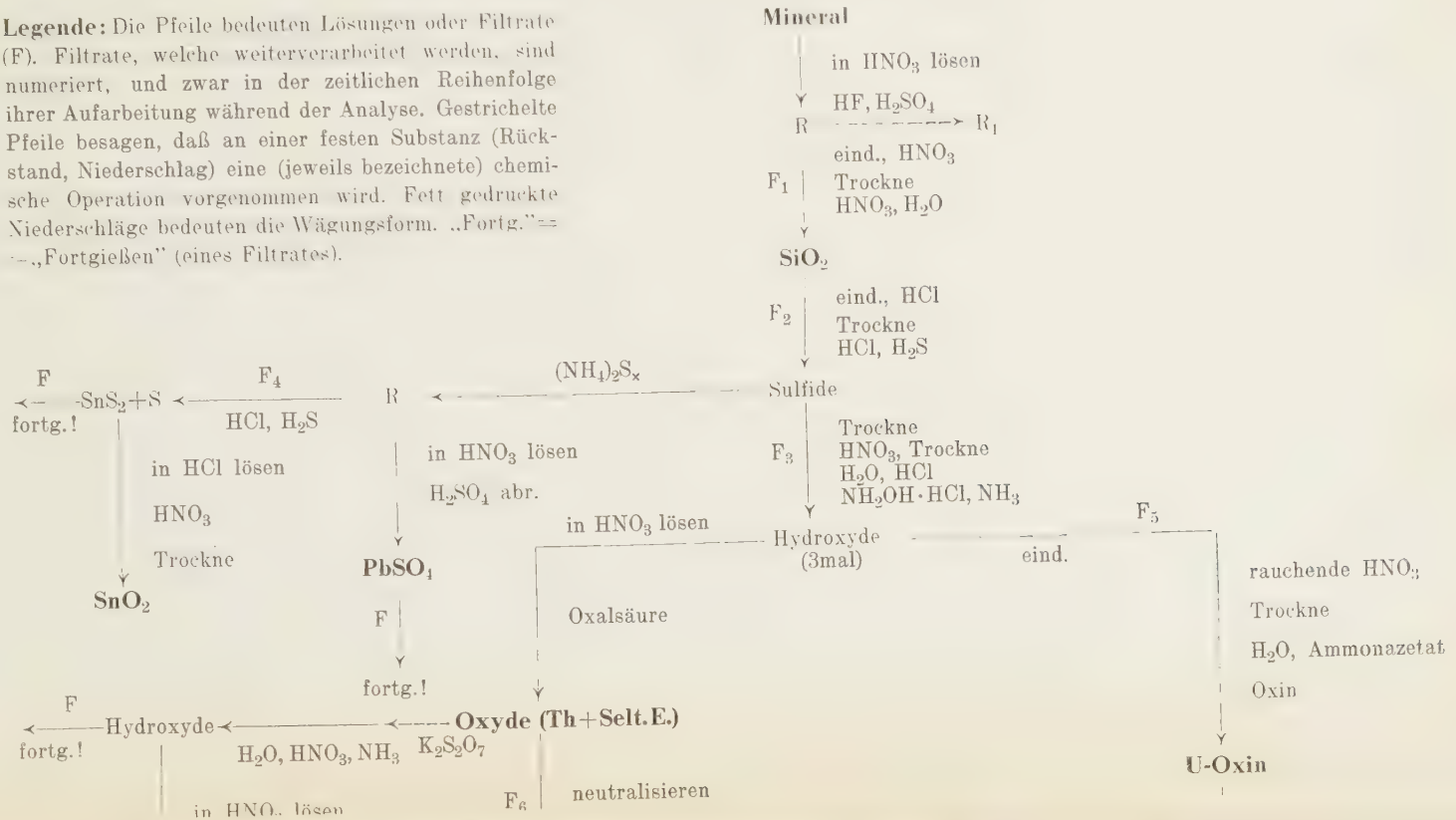
[18] = nicht bestimmt.

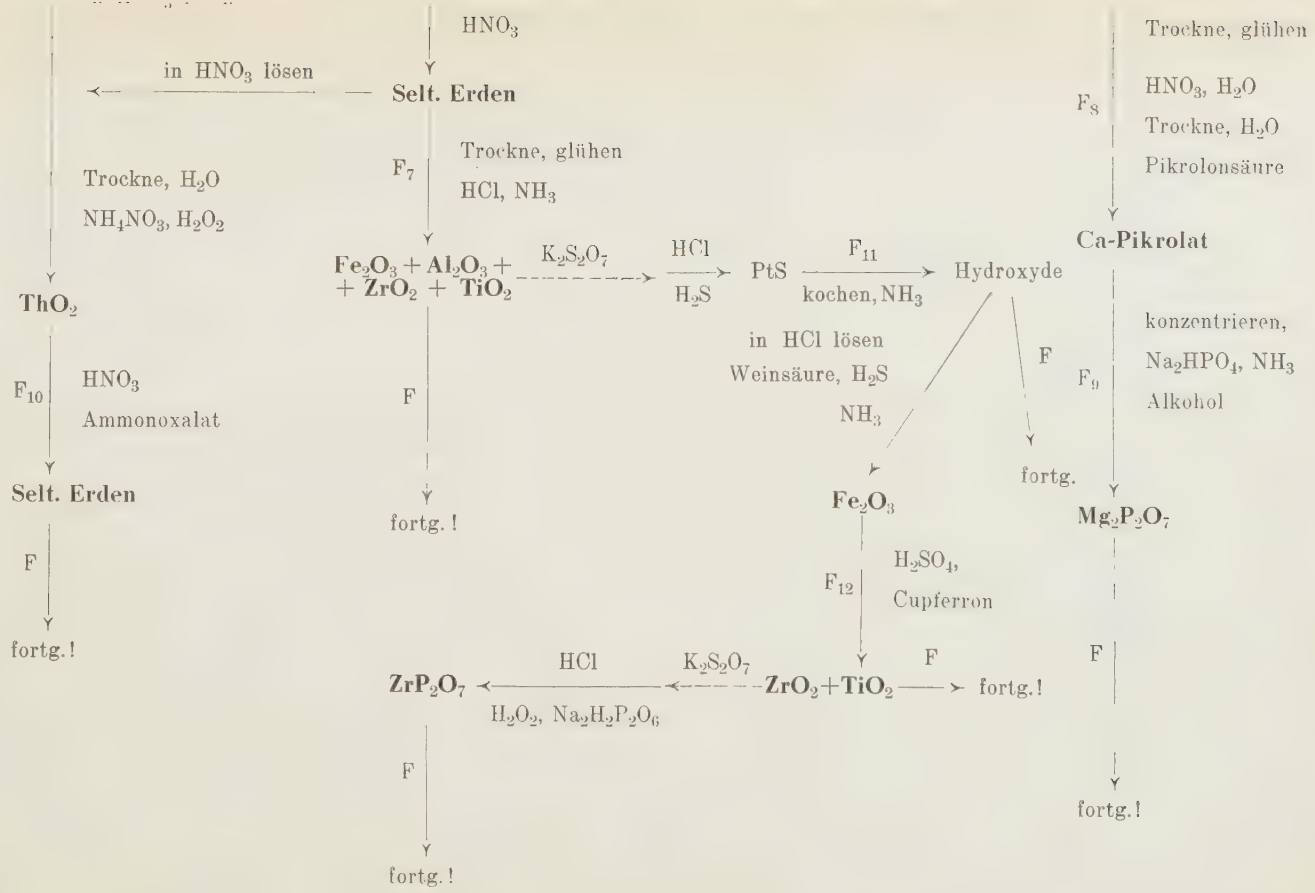
[19] Aus einer anderen Einwaage (von homogenem Material) ergänzt.

[20] ZrO_2 höchstens in Spuren vorhanden.

Analysengang der Ceylon-Thorianite.

Legende: Die Pfeile bedeuten Lösungen oder Filtrate (F). Filtrate, welche weiterverarbeitet werden, sind numeriert, und zwar in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Aufarbeitung während der Analyse. Gestrichelte Pfeile besagen, daß an einer festen Substanz (Rückstand, Niederschlag) eine (jeweils bezeichnete) chemische Operation vorgenommen wird. Fett gedruckte Niederschläge bedeuten die Wägungsform. „Fortg."= „Fortgießen" (eines Filtrates).




HNO3
in HNO3 lösen
Selt. Erden
Trockne, glühen
F7
HCl, NH3
Trockne, H2O
NH4NO3, H2O2
Fe2O3 + Al2O3 + ZrO2 + TiO2
K2S2O7
HCl
H2S
PtS
F11
kochen, NH3
Hydroxyde
ThO2
in HCl lösen
Weinsäure, H2S
F
NH3
F10
HNO3
Ammonoxalat
F
fortg.!
Selt. Erden
fortg.
Fe2O3
F
fortg.!
H2SO4,
F12
Cupferron
HCl
K2S2O7
F
ZrP2O7
ZrO2+TiO2
fortg.!
H2O2, Na2H2P2O6
F
fortg.!
Trockne, glühen
F8
HNO3, H2O
Trockne, H2O
Pikrolonsäure
Ca-Pikrolat
konzentrieren,
Na2HPO4, NH3
F9
Alkohol
Mg2P2O7
F
fortg.!

Über die Rührung des Bades durch Einblasen von Gas bei der Mikroelektroanalyse.

Von

A. Okáč.

Institut für analytische Chemie der naturwissenschaftl. Fakultät der Masaryk-Universität, Brno.

(Eingelangt am 7. September 1932.)

Die mechanische Badrührung bietet in der Mikroanalyse einige technische Schwierigkeiten. Sie ist bei der Anordnung „Schalle und Scheibe" oder bei Elektroden von sehr kleiner Oberfläche verwendbar. Bei der Apparatur von E. H. Riesenfeld und H. F. Möller[1] kann man nur mit sehr kleiner Stromstärke elektrolysieren und darum beansprucht die Mikroanalyse sehr lange Zeit. Die Mikroanalyse bei bewegten Elektrolyten erfordert dann etwa dieselbe Zeit wie bei Makroanalyse bei ruhenden Elektrolyten.

Bei der Apparatur von F. Pregl[2], die das Arbeiten mit höheren Stromstärken erlaubt und die heute allgemeine Verwendung findet, ist das Einstellen eines mechanischen Rührers ohne Verkleinerung der Elektrodenoberfläche und unter Vermeidung eines Zusammenstoßens der Elektroden kaum denkbar. F. Pregl arbeitet unter Erwärmen und erzielt dadurch in einfacher Weise eine Abkürzung der Elektrolysenzeit bei der Kupferbestimmung auf 10 Minuten. Dabei wirkt nicht nur die hohe Temperatur, sondern auch die Flüssigkeitsbewegung durch Siedehitze. Auch die anderen Autoren, die die Pregl'sche Apparatur verwenden, elektrolysieren bei einer höheren Temperatur[3].

[1] E. H. Riesenfeld und H. F. Möller, Ztschr. f. Elektrochem., **21**, 137 (1915).

[2] F. Pregl, Organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 185 (1930).

[3] Z. B. Benedetti-Pichler, Ztschr. analyt. Chem., **62**, 321 (1923); K. Fuchs, Mikrochemie, **I**, 86 (1923);
K. Neumann-Spullart, Mikrochemie, **II**, 157 (1924);
A. Verdino, Mikrochemie, **VI**, 5 (1928).

Bei einer Anfangstemperatur von 20° C erfordert die Abscheidung von 1,28 mg Cu in der PREGL'schen Apparatur etwa 70 Minuten (2 V, 15 bis 0,3 mA). In saurer Lösung kann man die Stromspannung auf 3,5 V erhöhen, falls man zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zufügt, und die Elektrolyse dauert dann nur 25 Minuten. Erwärmt man dabei die saure Lösung auf 60° C, so ist alles Kupfer nach acht Minuten ausgefällt.

Bei einer komplexen ammoniakalischen Lösung ist das Erwärmen zum Sieden sowie die Erhöhung der Badspannung nicht erwünscht. Das Erwärmen hat Ammoniakverluste zur Folge und die höhere Spannung bewirkt leicht gleichzeitige Wasserstoffentwicklung; das Kupfer pflegt dabei dunkel gefärbt zu sein. Bei 20° C und 2 V Badspannung ist 1,28 mg Kupfer aus ammoniakalischer Lösung nach 70 Minuten ausgeschieden.

Tabelle I.

Kupfermenge mg (als Sulfat)	Gesamtvolum ccm	Elektrolyt enthält	Badspannung V	Gemess. Intensität mA	Anfangstemperatur Grad C	Dauer der Analyse in Minuten	
1,28	6,5	0,5 ccm $(NH_4)_2SO_4$ *	2	15—0,3	20	70	* Eine Lösung von 50 g kryst. Ammoniumsulfat in 150 ccm H_2O
1,28	6,5	0,5 ccm $(NH_4)_2SO_4$, 2 Tropfen konz. H_2SO_4	3,5	180—120	20	25	
1,28	6,5	0,5 ccm $(NH_4)_2SO_4$, 2 Tropfen konz. H_2SO_4	3,5	190—167	62±1	8	(Wasserbad)
1,28	6,5	0,5 ccm konz. Ammoniak, 0,5 ccm $(NH_4)_2SO_4$	2	15—0,3	18	70	
1,28	6,5	0,5 ccm konz. Ammoniak, 0,5 ccm $(NH_4)_2SO_4$	2	25—0,3	54±1	50—60	(Wasserbad)

Im Falle der Nickel- und Kobaltbestimmung ist die Metallabscheidung aus saurer Lösung unvollständig und die Bedingungen sind für die Analyse nur in ammoniakalischer Lösung günstig. Aus diesen Gründen habe ich die Verhältnisse in den ammoniakalischen Lösungen näher studiert[4].

Zum Abkürzen der Analyse hat sich das Badrühren durch Gas gut bewährt. Nach längeren Erfahrungen haben sich die zwei unten gezeichneten Anordnungen als zweckdienlichste gezeigt.

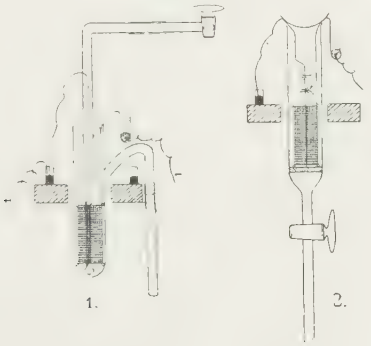


Fig. 1.

Die erste Apparatur besteht aus einer Eprouvette (⌀ 1,5 bis 1.8 cm; Höhe 8 cm), die mit einem seitlichen Abflußröhrchen (⌀ 0.5 cm) versehen ist. Die Anode ist mit einer Zuleitungsröhre verbunden und im oberen Teil im Innern, unten außerhalb des Rohres geleitet. Das anodische Rohr ist zu einer Kapillare (von 1,5 bis 2 mm Durchmesser) verengt und das Ende in ein birnenförmiges Kügelchen erweitert, an das das Anodenende angeschmolzen ist. Diese Einrichtung dient nicht nur für die Gas- und Wasserzuleitung (die mittels des oberen Dreiweghahnes leicht gewechselt und reguliert werden kann), sondern auch für das Vermeiden des Zusammenstoßens der Elektroden. Das Rohr kann auch bei dem oberen Rand der Eprouvette kugelig erweitert werden. Die Anode ist mittels eines Quecksilberkontaktes auf dem Pregl'schen Stativ, die Kathode mittels eines Schraubenkontaktes

[4] A. Okáč, Ztschr. analyt. Chem., 88, 108, 189, 431 (1932), 89, 106 (1932).

mit der Stromquelle verbunden. Dabei fällt das Reinigen des Kathodenendes nach der Analyse weg[5].

Die zweite Anordnung ist ein trichterförmiges Rohr mit einer eingeschmolzenen grobkörnigen Glasfilterplatte (1,6 cm), das unten mit einem einfachen Hahn versehen ist (im Jenaer Glaswerk, Schott & Gen. verfertigt). Die PREGL'schen Elektroden sind in einfacher Weise eingelegt und wie bei der ersten Anordnung mit dem Strom verbunden. Der Widerstand der Gasfilterplatte für den Gasdurchgang ist größer als der Überdruck eines Kipp-Aparats, und ist nötig, in diesem Falle ein Gasometer (beziehungsweise Bombe) zu verwenden. (Überdruck von 18 mm Hg.) Man muß das Elektrolysiergefäß mit einem Uhrglas bedecken, um Flüssigkeitsverluste durch Ausspritzen zu vermeiden.

Die ammoniakalische Lösung kann man direkt mit gereinigtem Kohlendioxyd oder mit reinem Wasserstoff nach dem Hinzufügen eines Hilfselektrolyten rühren. In den unten angeführten Fällen war die Menge des durchströmenden Gases:

1. CO_2 . . . 200 ccm/Min. bei 0° und 760 mm Hg
   H_2 . . . 160 ccm/Min. bei 0° und 760 mm Hg
2. CO_2 . . . 90 ccm/Min. bei 0° und 760 mm Hg
   H_2 . . . 70 ccm/Min. bei 0° und 760 mm Hg

Das Ende der Metallabscheidung wurde mit Hilfe eines Milliamperemeters durch die Änderung der Intensität registriert und durch die Menge des ausgeschiedenen Metalls kontrolliert. In allen Fällen wurde das Metall nach dem Sinken der Stromintensität bis zu einem konstanten Minimum vollständig gefällt.

Die angegebenen Werte der Intensität wurden direkt nach der Stromeinschaltung abgelesen oder bis zum Maximum verfolgt. Sie sind nicht absolut genau, da die Intensität besonders anfangs sehr rasch abnimmt, wurden aber unter denselben Bedingungen abgelesen. Die letzte Kolonne enthält die Zeit in Minuten, nach der die Intensität ein konstantes Minimum erreicht hatte. In der Ta-

[5] Der offene Quecksilberkontakt ist dem Verunreinigen sehr ausgesetzt und läßt sich schlecht reinigen. Beim zufälligen Befeuchten der Quecksilberoberfläche, was leicht zutrifft, kann das Kathodenende durch elektrolytische Vorgänge verunreinigt werden, ohne daß wir dies manchmal bemerken, und die Resultate sind deswegen höher.

Tabelle II.

Apparatur	Gas zum Rühren	Metallmenge mg	Gesamtvolum ccm	Elektrolyt enthält	Badspannung V	Gemess. Intensität mA	Anfangstemperatur Grad C	Dauer der Analyse in Minuten	
1	CO_2	0,27 Cu als Nitrat	6,5	0,5 ccm konz. NH_3	2	20	19	6	Anodisches Rohr und Kipp.
		1,28 Cu als Sulfat	6,5	0,5 ccm konz. NH_3	2	22	18	9	
		2,20 Cu alsChlorid	6,5	0,5 ccm konz. NH_3	2	30	18	8	
		1,36 Cu als Sulfat	6,5	0,5 ccm konz. NH_3	2	25	18	8	
		1,57 Ni alsChlorid	6,0	1 ccm konz. NH_3	4—3	20—160	20	5	
		2,40 Ni als Sulfat	6.0	1 ccm konz. NH_3	4—3	10–150	17	6	
		3,02 Co als Sulfat	6,0	1 ccm konz. NH_3	4—3,4	30—130	17	7	
		1,75 Cd als Sulfat	6,0	1,5 ccm konz. NH_3	3	20—33	18	5	
	H_2	1,28 Cu als Sulfat	6,5	0,5 ccm konz.NH_3, 0,5 ccm $(NH_4)_2SO_4$	2	40—0,7	23	12	
2	CO_2	1,28 Cu als Sulfat	6,5	0,5 ccm konz. NH_3	2	35—0,4	23	10	Filterplatte und Gasometr.
	H_2	1,28 Cu als Sulfat	6,5	0,5 ccm konz. NH_3 0,5 ccm $(NH_4)_2SO_4$	2	40—0,7	23	12	

belle ist nur eine Reihe von Versuchen, die unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, angegeben. Der Wirkungsgrad des Badrührens ist aus der Dauer der Analyse gut ersichtlich, das Metall ist nach 10 Minuten fast immer quantitativ ausgefällt.

Bei der Apparatur mit der Glasfilterplatte muß man besonders auf das Vermeiden des Zusammenstoßens von Elektroden, was durch das durchströmende Gas und besonders beim Durchwaschen

der Elektroden ohne Stromunterbrechung leicht geschehen kann, achtgeben. Diese Gefahr fällt bei der zuerst beschriebenen Apparatur vollständig weg; es genügt auch der Überdruck eines KIPPschen Apparats (nur 0,9 cm Hg) zum Erzielen eines regelmäßigen Gasstromes. Auch die eigentliche Manipulation ist bei dieser Apparatur einfach und dabei sicher. Darum ist die Anordnung 1 für analytische Zwecke vorzuziehen.

Die Versuche des elektromagnetischen Badrührens[6] waren in unseren Versuchen erfolglos, wie man aus den Stromverhältnissen voraussetzen konnte.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ meinen verbindlichsten Dank dafür auszusprechen, daß er mir die Versuche in seinem Institut ermöglicht hat.

[6] Das Solenoid nach F. C. FRARY (Ztschr. angew. Chem., **20**, 1897 [1907]) von innerem Durchmesser 2 cm wurde mit einem Strom von 5 bis 4,8 A (4 V) unabhängig von dem Strom für die Elektrolyse belastet.

Empfindlicher Ceriumnachweis mittels Phosphormolybdänsäure und über einige Fälle der Molybdänblaubildung in alkalischer Lösung.

Von

A. S. Komarowsky und S. M. Korenmann.

Institut der seltenen Metalle in Odessa.

(Eingelangt am 7. September 1932.)

Die Eigenschaft der Molybdänsäure, bei der Reduktion ein blau gefärbtes Produkt, sogenanntes Molybdänblau, zu liefern, ist besonders scharf ausgesprochen in ihren Komplexverbindungen mit Phosphor-, Arsen- und Kieselsäure. Indem eine ganze Reihe organischer und anorganischer Verbindungen nicht imstande ist, die Molybdänsäure zu Molybdänblau zu reduzieren, erscheint dasselbe sogleich, wenn man zum Reaktionsgemisch eine von den soeben genannten Säuren hinzufügt, die mit MoO_3 die komplexe Heteropolysäure bildet.

Das erhöhte Oxydationsvermögen der Molybdänsäure in den Komplexverbindungen, z. B. in der Phosphormolybdänsäure $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, wird durch die Koordinationsbindung von MoO_3 und die Labilität der angehäuften MoO_3-Reste im Komplex erklärt[1]. Es wurde z. B. festgestellt, daß die Hydrazinderivate saure Molybdate in der Kälte nicht oder nur wenig reduzieren, aber die Reduktion erfolgt gleich durch die Phosphormolybdänsäure unter Bildung von tiefmarineblauen Verbindungen[2]. Auf dieser Eigen-

[1] F. Feigl, Ztschr. analyt. Chem., **61**, 454 (1922) und S. L. Malovan, Ztschr. analyt. Chem., **84**, 216 (1931).

[2] S. L. Malovan, loc. cit.

schaft der Phosphormolybdänsäure hat F. Feigl seinen schönen und äußerst empfindlichen Phosphorsäurenachweis gegründet[3].

Beim Studium des Verhaltens dieser Heteropolysäure zu einigen anderen Verbindungen und Kationen haben wir gefunden, daß sie als sehr empfindliches Reagens auf Cer(3)salze dienen kann, indem sie mit diesen bei Gegenwart von Alkali eine Blaufärbung liefert; da alle übrigen seltenen Erden, auch Zirkonium und Thorium gegenüber Phosphormolybdänsäure ganz indifferent sind, so haben wir in dieser Säure ein streng spezifisches Reagens auf Cerium in Anwesenheit der genannten Gruppe von Elementen. Der Umstand, daß die Phosphormolybdänsäure mit einigen anderen oxydablen Kationen der schweren Metalle ebenso reagiert, hat keine Bedeutung, da, wie bekannt, bei dem systematischen Gange der Analyse die seltenen Erden von den übrigen Metallen getrennt werden.

Für den Ceriumnachweis verwenden wir eine gesättigte Lösung von Phosphormolybdänsäure und eine 40%ige NaOH-Lösung. Die Reaktion wird im Probierglas oder auf einer Tüpfelplatte ausgeführt. Im letzten Falle wird zu einem Tropfen der Probelösung ein Tropfen der gesättigten Phosphormolybdänsäure und nachher ein Tropfen der NaOH-Lösung zugefügt. Je nach der vorhandenen Cer-Menge erscheint mehr oder weniger intensive dunkelblaue Färbung der Lösung unter Abscheidung eines ebenso gefärbten Niederschlages. Erfassungsgrenze 0,52 γ Ce, Grenzkonzentration: 1 : 61.000.

Bei dieser Reaktion ist ein blinder Versuch erforderlich, da schon bei minimaler Verunreinigung der Phosphormolybdänsäure durch organischen Staub (Luftstaub) die Lösung eine bläuliche Farbe bei Zufügung von Ätznatron annehmen kann.

Obwohl ein Vergleich unserer Reaktion mit der Benzidinreaktion auf Cerium nach F. Feigl[4] eine größere Empfindlichkeit der letzteren zeigt, hat die Anwendung der Phosphormolybdänsäure für Ceriumnachweis den Vorzug, daß die Empfindlichkeit der Reaktion mit ihrer Hilfe bei weitem nicht so stark durch Anwesenheit von anderen seltenen Erden (Zr und Th mitberechnet) unterdrückt wird, wie es bei der Feigl'schen Reaktion geschieht, und daher fallen

[3] loc. cit.

[4] Österr. Chem. Ztg., **22**, 124 (1919).

die Grenzverhältnisse viel günstiger aus. Wir fanden z. B. folgende Grenzverhältnisse bei einer Quantität von 10,9 γ Ce^{III} in Anwesenheit von Nd, Pr, La, Th und Zr:

Benzidinreaktion	Phosphormolybdänsäurereaktion
Ce : Pr = 1 : 13	Ce : Pr = 1 : 1100
Ce : Nd = 1 : 13	Ce : Nd = 1 : 90[5]
Ce : La = 1 : 10	Ce : La = 1 : 2130
Ce : Th = 1 : 17	Ce : Th = 1 : 521
Ce : Zr = 1 : 1	Ce : Zr = 1 : 230[5]

Beim Nachweis von Ce in einem Gemisch von allen diesen Elementen fanden wir:

Erfassungsgrenze: 10,9 γ Ce;

Grenzverhältnisse: Ce : Th : Zr : Nd : La = 1 : 145 : 46 : 60 : : 63 : 62.

Zu unserem Cer-Nachweis möchten wir folgendes bemerken: Die Reaktion verläuft in alkalischer Lösung; dies scheint im Widerspruch mit der Ansicht zu stehen, daß Molybdänblau in alkalischer Lösung nicht existenzfähig ist, da Alkali das Molybdänblau unter Herauslösung von Molybdäntrioxyd spaltet, wobei das braune Hydroxyd des fünfwertigen Molybdäns $Mo(OH)_5$ zurückbleibt[6]. Daß der SiO_2-Nachweis nach F. Oberhauser und J. Schormüller[7] in alkalischer Lösung erfolgt, bezeichnet S. L. Malovan in der schon zitierten Arbeit sogar als einen bemerkenswerten Fall. Nach unserer Reaktion stellt dieser Fall keine Ausnahme dar, da sie in stark alkalischer Lösung zustande kommt, wobei, wie die Untersuchungen zeigten, die Intensität der Färbung mit der Konzentration des Ätznatrons steigt. Das Molybdänblau, das sich dabei bildet, kann ziemlich lange in mit Korkpfropfen versehenen Probierröhren ohne Veränderung bleiben. Außerdem haben wir gefunden, daß auch einige andere Kationen durch Phosphormolybdänsäure oxydiert werden unter Bildung des blauen Produkts des reduzierten Molybdäns in alkalischer Lösung. So z. B. reagieren die Salze des zweiwertigen Eisens schon in saurer Lösung, und die letztere wird grünlichblau

[5] Für Nd und Zr wurde das Grenzverhältnis noch nicht erreicht.

[6] Siehe Fr. Ephraim, Anorganische Chemie, S. 383 (1923).

[7] Ztschr. anorg. Chem., **178**, 381 (1929); Ztschr. analyt. Chem., **81**, 60 (1930).

gefärbt. Aber bei der Zufügung von NaOH verwandelt sich die grünlichblaue Farbe in eine tiefblaue. Die Salze des zweiwertigen Cobalts und Mangans reagieren nicht mit Phosphormolybdänsäure in saurer Lösung, aber die Reaktion vollzieht sich gleich in alkalischer Lösung unter Bildung von tiefblauer Färbung. Wir haben dabei die Empfindlichkeit dieser Reaktionen bestimmt: Die Grenzkonzentration für $Fe^{\cdot\cdot}$ in saurer Lösung 1 : 25.000, in alkalischer Lösung 1 : 200.000; für $Co^{\cdot\cdot}$ ist dieselbe 1 : 66.000 und für Mo 1 : 377.000.

Diese Fälle sprechen dafür, daß Molybdänblau nicht als eine Verbindung von genau bestimmter Zusammensetzung angesehen werden kann. Darauf wurde schon von einer ganzen Reihe Forscher hingewiesen. Je nach der Art und Bedingungen der Bildung desselben erhält man verschiedene blaue Produkte des reduzierten Molybdäns, die sich sowohl durch ihre Farbenschattierungen wie auch durch ihr Verhalten zu organischen Lösungsmitteln, zu Säuren und Alkalien unterscheiden. So konstatierte G. Denigès[8] die Bildung eines instabilen Molybdänblaus, wenn die Konzentration der Schwefelsäure sich auf 25% verringert, und ein stabiles, das in ätherlöslicher und ätherunlöslicher Form vorkommen kann. Das bei unserer Reaktion sich bildende Molybdänblau ist auch weder in Äther noch in einem anderen organischen Lösungsmittel löslich und zeigt große Beständigkeit in alkalischer Lösung. Auf diese Weise bekräftigen auch unsere Versuche die Ansicht über die Existenzmöglichkeit verschiedener Modifikationen des Molybdänblaus, von welchen einige nur in alkalischer Lösung beständig sind.

Schließlich sei bemerkt, daß, wie es zu erwarten war, Ce^{III}-Salze in gleicher Weise auch mit Kieselmolybdänsäure reagieren.

[8] Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 27 (1929).

Pepsinbestimmung im Mageninhalt mit Hilfe des Pulfrich-Photometers nach Zeiss.

Von

Siegfried Petersen.

Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Zürich.

(Eingelangt am 9. September 1932.)

Die quantitative Pepsinbestimmung im Mageninhalt gewinnt in den letzten Jahren steigendes Interesse, weil man aus solchen Messungen hofft, wichtige diagnostische Schlüsse ziehen zu können. Die in der Literatur[1] angebenen Methoden genügen selten den Ansprüchen, die man an eine für klinische Zwecke brauchbare Arbeitsweise stellen muß, nämlich Schnelligkeit, Einfachheit und eine Fehlerbreite, die nicht in das Gebiet der physiologischen Schwankungen hineinreicht. Die vorzüglichen Bestimmungen nach Linderström-Lang[2] oder Sörensen[3] sind für den klinischen Gebrauch zu umständlich. Häufig vorgeschlagen sind solche Methoden, die die Grenzkonzentration bestimmen, bei denen noch eine Pepsinwirkung festzustellen ist (Fuld und Levison[4], Modifikation nach Ege[5]). Eine andere Gruppe von Autoren färbt Fibrinflocken mit Farbstoffen und beobachtet das In-Lösung-Gehen des Farbstoffes bei der Pepsineinwirkung (Grützner[6]). Diese Methoden leiden an demselben Fehler wie diejenigen, die sich auf die Koagulation von unverändertem Eiweiß nach der Pepsinverdauung gründen (Gross[7]). Abgesehen von ihrer Ungenauigkeit brauchen sie alle eine größere Menge Mageninhalt, als meist zur Verfügung steht.

Die Arbeitsweise, die nach unserer Prüfung den unbestrittenen Vorrang für klinische Zwecke besitzt, ist die nephelometrische Bestimmung nach Rona und

[1] s. Rona, Praktikum der physiol. Chemie, Teil I, Fermentmethoden, S. 257 (1928).

[2] Ztschr. physiol. Chem., **174**, 251 (1928).

[3] Biochem. Ztschr., **21**, 288 (1909), H. L. Greenberg, J. amer. pharm. Assoz., **20**, 1032 (1931), Chem. C. 1932, I., 3328.

[4] Biochem. Ztschr., **6**, 473 (1907).

[5] Ztschr. physiol. Chm., **127**, 125 (1923).

[6] Pflüger's Arch. Physiol., Bd. **143**, 189 (1911).

[7] Berlin, Klin. Wochenschrift, 1908, Nr. 13, 634.

Kleinmann[8]. Sie ermöglicht die Messung sehr geringer Pepsinmengen und zeigt kleine Konzentrationsschwankungen sehr genau an. Ihre klinische Verwendbarkeit ist schon von Delhougne[9] erprobt worden, der fraktionierte Magensäfte auf diesem Wege untersucht hat.

Das Prinzip der Methode ist kurz folgendes: Durch Pepsin wird Eiweiß so weit abgebaut, daß es mit Sulfosalicylsäure nicht mehr ausgefällt wird. Man mißt nun im Nephelometer die Trübung einer Versuchseiweißlösung, die mit Sulfosalicylsäure versetzt wurde. Aus der Abnahme der Trübung schließt man auf die Pepsinkonzentration.

Gegenüber der bisherigen Arbeitsweise haben wir in diese Methode einige Neuerungen eingeführt, die uns für ein genaues und schnelles Arbeiten von Wichtigkeit zu sein scheinen.

1. Schon Stern[10] hat für die nephelometrische Bestimmung von Pepsin Edestin als Substrat vorgeschlagen. In der Tat kann man mit Hilfe einer 0,1%igen Edestinlösung sehr gut reproduzierbare Pepsinwerte erhalten. Man hat damit weiters den Vorteil, daß man ein Substrat in der Hand hat, von dem man annehmen darf, daß es weit konstantere Eigenschaften aufweist als das von Rona angegebene Blutserum, was besonders wichtig ist, wenn man die Ergebnisse von Versuchen an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten miteinander vergleichen will.

2. Die wesentliche Neuerung unserer Arbeitsweise besteht in der Verwendung des Pulfrich-Photometers nach Zeiß an Stelle des Kleinmann'schen Nephelometers. Dieser Apparat erübrigt die Herstellung von Vergleichstrübungen, da der Trübungsmesser diese in Form trüber Glaskörper enthält. Weiterhin ist die Ablesung sehr einfach und kann auch in einem nicht abgedunkelten Raum geschehen, und endlich ist das Einfüllen der Untersuchungslösungen, die in gewöhnlichen Jenaer Bechergläsern erfolgt, viel weniger umständlich als bei den anderen Apparaten[11].

3. Ein großer Vorteil dieser Methode im Vergleich mit den übrigen bekannten ist die Möglichkeit, ganz geringe Mengen von

---

[8] Klin. Wochenschr., Jahrg. **6**, Heft 25, 1174 (1927).
Biochem. Ztschr., Bd. **140**, S. 478 (1923).
Biochem. Ztschr., Bd. **241**, S. 121 (1932).

[9] Deutsches Archiv f. klin. Medizin, Bd. **157**, Heft 5—6, 299 (1927).

[10] Biochem. Ztschr., **236**, 469 (1931).

[11] Eine genaue Beschreibung des Stufenphotometers enthalten die Prospekte von Carl Zeiß, Jena.

Magensaft zu untersuchen, wie man sie aus einem nüchternen Magen u. U. nur erhält. Wir maßen mit Magensäften, die auf das 100-, bezw. 200fache Volumen verdünnt worden waren. Bei Anwendung der PREGL'schen Auswaschpipetten[12] genügt zur Pepsinbestimmung 0,1 ccm Mageninhalt.

4. Bei solchen Verdünnungen erwies sich eine ununterbrochene Reaktionsdauer von einer halben Stunde im Thermostaten bei 38° am geeignetsten.

Wir geben im folgenden die genaue Arbeitsvorschrift unserer Versuche an. Was die Mengen der Reagenzien anbelangt, so fanden wir die von K. G. STERN[13] günstig und behielten sie deshalb bei.

Reagenzien:

1. 0,01% Edestinlösung.

1 g chemisch reines Edestin wird genau abgewogen und unter Erhitzen auf Siedetemperatur in ungefähr 800 ccm Wasser + 30 ccm n Salzsäure gelöst. Nach dem Abkühlen füllt man die Lösung im Maßkolben auf einen Liter auf und filtriert sie von etwa vorhandenen Flocken. Die Lösung wird im Kühlschrank unter einer dünnen Schicht Toluol aufbewahrt und die zum Versuch benötigte Menge jeweils durch ein quantitatives Filter zwecks Klärung filtriert. Es empfiehlt sich, diese Lösung des öfteren frisch zu bereiten, da sie sich kaum länger als 14 Tage hält.

2. Veronalacetatlösung.

9,714 g Natriumacetat (mit 3 Kristallwasser) und 14,714 g Veronalnatrium werden in 500 ccm kohlensäurefreiem Wasser gelöst.

3. 20% Sulfosalicylsäurelösung (20 g Sulfosalicylsäure werden in 80 ccm Wasser gelöst).

4. 1/10 n Salzsäure.

5. 1/20 n Natronlauge.

6. Verdünnter Magensaft, 1 : 200, bezw. 1 : 100 verdünnt.

Aus den aufgeführten Reagenzien stellt man sich folgende Versuchseiweißlösung (Nr. 7) her:

15 ccm Veronalacetatlösung (Nr. 2) (dient zur Pufferung),
54 ccm 1/10 n Salzsäure (Nr. 4),
60 ccm 0,1% Edestinlösung (Nr. 1),
9 ccm dest. Wasser,

138 ccm in Summa.

Diese Lösung darf erst kurz vor jedem Versuch bereitet werden. Bei größeren

[12] F. PREGL, Die quant. org. Mikroanalyse, Springer, 1930, 3. Aufl. S. 130.
[13] Biochem. Ztschr., **236**, 469 (1931).

oder kleineren Versuchsreihen stellt man mehr oder weniger dieser Versuchslösung (Nr. 7) im selben Mischungsverhältnis her.

Zu jeder Eiweißspaltung mit dem Pepsin des Magensaftes muß ein sogenannter Nullwert gemessen werden, bei dem man die gesamte ungespaltene Eiweißmenge nephelometrisch bestimmt; so kann man nach dem eigentlichen Versuch feststellen, wieviel Prozent des Eiweißes zersetzt worden sind. Zum Nullwert macht man folgenden Ansatz:

In einem Becherglas von 50 ccm Inhalt, das in das Nephelometer paßt, werden 4,5 ccm der Eiweißversuchslösung (Nr. 7) nach Zugabe von 0,5 ccm des verdünnten, vorher zentrifugierten Magensaftes sogleich zum Unwirksammachen des Ferments mit 5 ccm 1/20 n Natronlauge (Lösung Nr. 5) versetzt. Dann fällt man das Eiweiß mit 4 ccm Sulfosalicylsäurelösung (Lösung Nr. 3) und verdünnt mit 28 ccm dest. Wasser. Die trübe Lösung ist nach drei Minuten zur Messung geeignet. Man soll mit der Ablesung im Nephelometer keinesfalls länger als 45 Minuten warten. Aus fünf Nephelometerablesungen ist das Mittel zu nehmen. Ein Kontrollversuch ist gleichzeitig anzusetzen. Die gefundene Trübung entspricht bei der Berechnung dem ganzen vorhandenen Eiweiß, das sind 100%.

Der eigentliche Versuch wird genau eine halbe Stunde bei 37 bis 38° C im Thermostaten ausgeführt. Man verwendet dazu die 15 Minuten lang vorgewärmte Versuchslösung (Nr. 7):

In einem Erlenmeyer-Kölbchen von 50 ccm Inhalt setzt man 18 ccm (9 ccm) der Lösung Nr. 7 mit 2 ccm (1 ccm) des verdünnten Magensaftes im Thermostaten bei 37 bis 38° C an. Nach genau einer halben Stunde entnimmt man dem Kolben 5 ccm Flüssigkeit und läßt sie sogleich zum Unwirksammachen des Pepsins in 5 ccm Natronlauge (Lösung Nr. 5) einfließen, die man in einem zum Nephelometer passenden Becherglas bereithält. Das Eiweiß wird wiederum mit 4 ccm Sulfosalicylsäure ausgefällt und die trübe Lösung mit 28 ccm Wasser verdünnt. (Der größere Versuchsansatz reicht zu ein bis drei Kontrollmessungen.) Wie oben macht man frühestens nach drei, spätestens nach 45 Minuten die Nephelometerablesungen.

Die nun gemessene geringere Trübung entspricht dem noch unverändert vorhandenen Eiweiß. Da man die Trübung dem Eiweißgehalt proportional setzt, kommt man zu der Berechnungsformel:

$$\frac{\text{Noch vorhandenes Eiweiß}}{\text{Alles Eiweiß}} = \frac{\text{Trübungszahl nach dem Versuch}}{\text{Nullwert}}$$

oder: gesuchte Prozentzahl des unveränderten Eiweiß =

$$\frac{100 \,.\, (\text{Trübungszahl nach der Spaltung})}{\text{Nullwert}}$$

Mit der angegebenen Methode wurde zuerst eine Eichkurve aufgenommen, bei der man statt des verdünnten Mageninhaltes

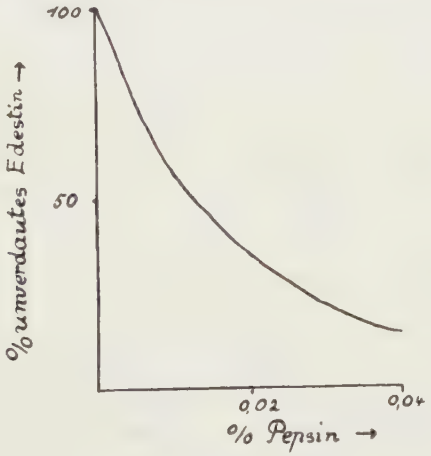
Lösungen des Pepsinpräparats Witte, 1 : 3000 pulverisiert[14], verwendete.

Die folgende Tabelle zeigt die Durchschnittswerte von mehreren Messungen, das heißt die Prozentzahlen des nach einer halben Stunde unzersetzt gebliebenen Edestins in Abhängigkeit von der Pepsinkonzentration.

Tabelle I.

% Pepsin Witte 1 : 3000	% Edestin umgesetzt nach ½ Stunde
0,000	100,0
0,005	76,2
0,010	56,6
0,015	44,1
0,020	35,8
0,030	22,7
0,040	14,5

Als Maßeinheit des Pepsins ergibt sich aus unserer Eichkurve ein Präparat, das unter den angegebenen Bedingungen bei einer Konzentration von 0,0122% in einer halben Stunde 50% des Sub-



Eichkurve.

Fig. 1.

[14] Der Firma Witte-Rostock danken wir verbindlichst für die Überlassung von Pepsinpräparaten.

strateiweiß zersetzt. Die im folgenden angegebenen Prozentzahlen des Pepsins im Magensaft beziehen sich auf Eichlösungen des Witte-Präparats.

Wenn so die Möglichkeit gegeben ist, die Pepsinkonzentrationen im Magensaft mit denen von Handelspräparaten zu vergleichen, so muß auf eine Diskrepanz hingewiesen werden, die sich beim näheren Studium ergab. Verdünnt man einen Magensaft verschieden stark, so ist nicht sicher vorauszusehen, ob all seine Werte mit der Eichkurve in Deckung zu bringen sind. (Aus einem erhaltenen Pepsinwert kann man die anderen Verdünnungswerte ja ohne weiteres berechnen und mit den gefundenen vergleichen.) Folgende Tabelle, bei denen die berechneten Werte auf die Magensaftverdünnung (1 : 100) bezogen sind, zeige, daß in einem gewissen Bereich gute Übereinstimmung herrscht, daß aber bei höheren Konzentrationen der berechnete Wert weit unter dem aus der Eichkurve gewonnenen liegt.

Auf diese Tatsache ist mit Nachdruck bei allen Versuchen hinzuweisen, welche Pepsinkonzentrationen vom Mageninhalt mit Handelsprodukten vergleichen wollen. Man kann dem Fehler entgehen, wenn man die Magensaftverdünnungen so wählt, daß man nicht über eine Konzentration von 0,015% kommt.

Tabelle II.

Magensaftverdünnnungen

%	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
	0,0		0,0		0,0		0,0		0,0	
0,010	062	—	095	—	064	—	130	—	032	—
0,012	072	074	120	114	077	079	153	156	036	038
0,015	091	093	142	143	090	099	220	195	047	048
0,020	168	124	235	190	175	132	315	260	069	064

Die Fehlerbreite der Methode ist verhältnismäßig gering. So fanden wir z. B. bei zwei vollkommen getrennten Ansatzverdünnungen eines und desselben Magensaftes 1,44, bezw. 1,51% Pepsin oder 0,30, bezw. 0,32% Pepsin.

Die Unterschiede dagegen, die wir bei normalen Magensäften fanden, bewegten sich zwischen 0,3 bis 4,5% Pepsin.

Endlich untersuchen wir die Haltbarkeit von verdünnten Pepsinlösungen. Bei Zimmertemperatur ohne besondere Maßnahmen auf-

bewahrt, waren schon innerhalb 24 Stunden 30% des zu Anfang nachweisbaren Pepsins unwirksam geworden. Aber auch bei 0° halten sich die reinen Lösungen kaum länger als einen Tag.

Wir nahmen unsere Kurven mit fraktionierten Magensäften auf, die nach einem Alkoholfrühstück mit der Verweilsonde gewonnen und dann zentrifugiert worden waren. Gleichzeitig maßen wir die freie und gebundene Salzsäure. Entgegen der Angabe von GOZONY und HOFFENREICH[15], die auch jüngst keine Beziehung zwischen Salzsäure und Pepsingehalt im Magensaft feststellen konnten, zeigen unsere Kurven immer einen im allgemeinen gleichsinnigen Verlauf beider Werte, wobei die Maxima und Minima der Salzsäurekurve zeitlich meist etwas vor denen der Pepsinkurve lagen. Das von DELHOUGNE[9] beobachtete Maximum der Pepsinkonzentration im Mageninhalt nach etwa 40 Minuten konnten wir nicht bestätigen. Unsere Kurven zeigen eine halbe bis drei Viertelstunden nach Einnahme des Probefrühstückes regelmäßig ein Minimum, das aber auch früher oder später eintreten kann. Die Verschiedenheit unserer Messungen von denen anderer Forscher mag an den wechselnden Bedingungen der Entnahme von Magensaft liegen. Bei pathologischen Fällen nehmen die Kurven einen sprunghaften Verlauf. Auch bei geringer Salzsäurekonzentration können hohe Pepsinwerte gefunden werden. Wir nahmen bei unseren mehr methodisch gedachten Messungen vorläufig keine Rücksicht auf die Möglichkeit, daß Pepsin bei anormalem pH im Magen absorbiert bleiben kann. Jedoch verweisen wir auf die entsprechenden Angaben von RONA[16], WILLSTÄTTER und ROHDEWALD[17].

In Figur 2 geben wir zwei uns charakteristisch erscheinende Kurven:

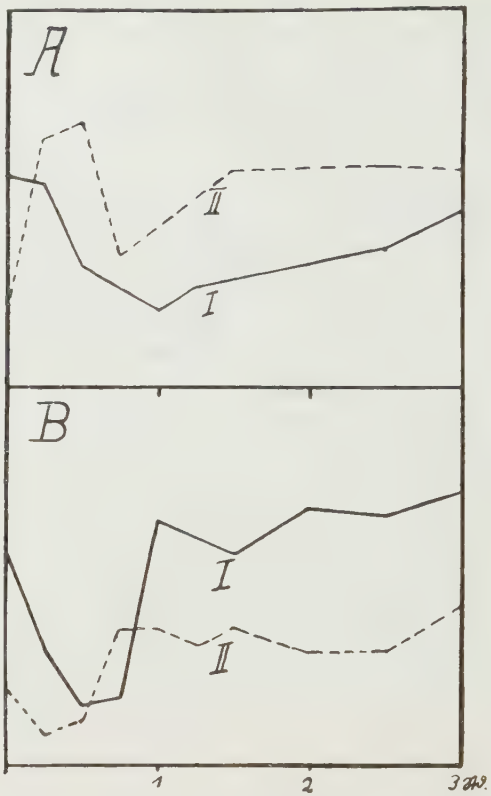
Zusammenfassung:

Die nephelometrische Methode nach RONA und KLEINMANN eignet sich etwas modifiziert zu klinischen Messungen. Günstig ist, wenn man Edestin als Substrateiweiß verwendet und zur

[15] Biochem. Ztschr., **208**, 259—261 (1929).

[16] Klin. Wochenschrift, Jg. **6**, Heft 25, 1174 (1927)

[17] Ztschr. physiol. Chem., **208**. 258 (1932).



I = Pepsinkonzentration
II = freie Salzsäure

Fig. 2.

Messung das Pulfrich-Photometer von Zeiß benutzt. Auf diese Weise kann man mit Leichtigkeit Serienbestimmungen bis zu 15 Stück in zwei Stunden erledigen. Ein Vergleich der im Magensaft gefundenen Pepsinmengen mit Handelspräparaten ist nur unter bestimmten Bedingungen möglich.

L'EMPLOI DU THIOCYANATE DE COBALT COMME RÉACTIF MICROCHIMIQUE DU MERCURE.

Par

A. De Sweemer.

Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Gand.

(Eingelangt am 10. September 1932.)

Au cours de recherches sur la solubilité de divers thiocyanates complexes nous avons eu l'occasion d'établir la solubilité du thiocyanate double de mercure et de cobalt d'une part dans l'eau pure, d'autre part dans une solution de thiocyanate de cobalt. Comme la solubilité du sel double diminue notablement en présence d'un excès de thiocyanate de cobalt nous avons songé à utiliser ce composé comme réactif microchimique du mercure. Les essais dans ce sens nous ont montré qu'en faisant usage de ce réactif on obtient des résultats plus satisfaisants qu'en se conformant aux indications de Behrens (cf. Behrens-Kley: Microchemische Analyse; 4° édition, 1921, page 118).

1 — Préparation du thiocyanate de cobalt.

Cette préparation est d'une grande simplicité depuis que la préparation de l'acide thiocyanique est devenue possible avec un excellent rendement à partir du thiocyanate d'ammonium et de l'acide sulfurique[1]. L'acide thiocyanique, fraîchement préparé, est neutralisé par du carbonate de cobalt (exempt de nickel) en excès. La solution filtrée est d'abord concentrée au bain-marie et placée ensuite dans un dessiccateur à acide sulfurique. On obtient facilement ainsi de beaux cristaux répondant, comme l'analyse nous l'a prouvé, à la formule $Co(SCN)_2 . 4H_2O$.

[1] W. Gluud, K. Keller et W. Klempt, B., **59**, p. 1384 (1926).

2 — Préparation du thiocyanate de mercure et de cobalt.

Nous l'avons obtenu en traitant une solution de $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$ par du sulfate de cobalt et en lavant à fond les petits cristaux obtenus. Ils répondaient à la composition $HgCo(SCN)_4$.

3 — Solubilité de $HgCo(SCN)_4$ dans l'eau pure à 25° C.

Une solution saturée de $HgCo(SCN)_4$ introduite dans un flacon en verre d'Iéna, fut agitée pendant huit jours dans un thermostat à 25° C. La solution surnageante fut prélevée ensuite à l'aide d'une pipette munie d'un petit tube filtrant d'Iéna. 10 cm³ de cette solution furent introduits dans un petit vase filtrant d'après Emich et traités par H_2S après acidification par HCl. Le sulfure de mercure fut pesé ensuite dans le même récipient après filtration, lavage et dessication à 100° C. On opère plus facilement encore par centrifugation : 10 cm³ de la solution, introduits dans un tube à centrifugation ordinaire de 15 cm³ de capacité, acidifiés par HCl et précipités par H_2S fournissent, après centrifugation à 4000 t/m, un dépôt de HgS adhérant parfaitement au verre et pouvant être lavé et recueilli d'une manière quantitative. Les pesées à la microbalance, du HgS, après dessication à 100° C, dans le tube à centrifugation ne différaient pas de plus de 0,5% des quantités trouvées après filtration dans le récipient de Emich. Le grand avantage de la méthode par centrifugation réside dans la facilité et la rapidité avec laquelle elle conduit au résultat.

Nous avons trouvé ainsi que la solution saturée à 25° C renfermait 0,084% de $HgCo(SCN)_4$.

4 — Solubilité de $HgCo(SCN)_4$ en présence de $Co(SCN)_2$.

En opérant comme plus haut nous avons trouvé que, en présence de $Co(SCN)_2$ en excès, la solubilité de $HgCo(SCN)_4$ se trouve notablement réduite.

Une solution 0,014 N en $Co(SCN)_2$ ne dissout plus que 0,0083% de $HgCo(SCN)_4$ à 25°.

Une solution 0,350 N en $Co(SCN)_2$ ne dissout que 0,0062% de $HgCo(SCN)_4$ à la même température.

Globalement l'addition de $Co(SCN)_2$ en excès ramène donc la

solubilité de $HgCo(SCN)_4$ environ au dixième de sa valeur dans l'eau pure.

5 — Solubilité de $HgCo(SCN)_4$ en présence de $K_2Co(SCN)_4$.

En opérant comme plus haut la solubilité de $CoHg(SCN)_4$ dans une solution 0,1 N en $K_2Co(SCN)_4$ atteint 0,009% à 25° C.

6 — Sensibilité de l'identification microchimique du mercure à l'aide de $Co(SCN)_2 . 4aq.$ comme réactif.

Les solubilités qui viennent d'être établies montrent qu'il ne saurait être question d'utiliser $HgCo(SCN)_4$ pour le dosage soit du Co, soit du Hg, soit de SCN.

Toutefois, comme les cristaux de $HgCo(SCN)_4$ sont très caractéristiques tant par leur couleur que par leur forme et leur mode d'aggrégation, nous avons recherché pour quelle concentration limite les sels de mercure donneraient encore des cristaux caractéristiques de $HgCo(SCN)_4$ par l'examen microscopique, en employant $Co(SCN)_2$ comme réactif.

On sait que Behrens recherche le Hg par voie microchimique en partant d'acétate de cobalt qu'il transforme d'abord en chlorure par l'acide chlorhydrique puis en thiocyanate par addition de thiocyanate d'ammonium. Les proportions de ces divers réactifs doivent être judicieusement choisies, car la formation de $HgCo(SCN)_4$ peut être empêchée par un excès de thiocyanate d'ammonium.

Au lieu de faire subir à l'acétate de cobalt, les diverses transformations sur porte-objet, nous avons préféré faire usage directement du $Co(SCN)_2 . 4aq$, préparé à l'état pur comme il a été dit plus haut. En introduisant un petit cristal dans une goutte de $Hg(NO_3)_2$ de diverses concentrations, nous avons reconnu qu'il est encore possible d'observer des cristaux bleus isolés de $HgCo(SCN)_4$ jusqu'à la concentration limite de 0,05 μg dans 0,005 cm³. ($1\ \mu g = 10^{-6}$ gr.).

En opérant avec $Co(SCN)_2 . 4\,aq.$ comme réactif, la réaction est toujours nette, tandis que, en opérant d'après la recette de Behrens, les résultats sont encore incertains pour des concentrations en Hg dix fois plus grandes.

Nous conseillons donc d'adjoindre $Co(SCN)_2 . 4\,aq$ à la série des réactifs microchimiques dans le but de permettre une identification facile du mercure par voie microchimique.

7 — Résumé.

a) La solubilité de $HgCo(SCN)_4$ est de 0,084% dans l'eau pure, de 0,0083% dans une solution de $Co(SCN)_2$ 0,014 N et de 0,0062% dans une solution 0,350 N de $Co(SCN)_2$.

b) Il est tiré profit de cette diminution de solubilité pour identifier le mercure par voie microchimique en employant $Co(SCN)_2 . . 4\,aq$ comme réactif. La limite décelable du Hg est de 0,05 de microgramme dans une microgoutte de 0,005 cm^3.

c) L'adjonction de $Co(SCN)_2 . 4\,aq$ aux réactifs microchimiques est recommandé.

Eine neue Methode zur quantitativen Coffeinbestimmung auf nephelometrischem Wege.

Von

Erich Herndlhofer.

Aus dem Landwirtschaftlichen Institut Campinas (Brasilien).

(Eingelangt am 14. September 1932.)

Zu den bisher üblichen quantitativen Coffeinbestimmungen aus Pflanzenmaterial auf dem Wege der Chloroformextraktion benötigt man mindestens 2,5 g lufttrockenes Ausgangsmaterial; Fendler und Stüber[1] gehen sogar von 10 g aus. Nun hat aber eine größere Menge Ausgangsmaterial den Nachteil, daß es nicht homogen ist; denn, da ein frisches, ausgewachsenes Kaffeeblatt zirka 1 g wiegt, so sind bei einem annähernden Wassergehalt von 66% etwa 8 bis 10 Blätter zu einer Bestimmung notwendig. Der gefundene Wert stellt demnach wohl einen für allgemeine Zwecke völlig ausreichenden Mittelwert dar, wenn auch der Coffeingehalt der einzelnen Blätter gewissen Schwankungen unterworfen ist. Er genügt aber nicht, wenn die Erfassung feinerer Unterschiede angestrebt wird, z. B. im Coffeingehalt von Blättern in verschiedenen Entwicklungsstadien, wobei eben jedes Blatt getrennt untersucht werden muß. Beim Studium dieser Frage während eines Aufenthaltes an der landwirtschaftlichen Untersuchungsanstalt in Campinas (Brasilien) war daher mein Bestreben darauf gerichtet, eine einfache quantitative Mikrobestimmungsmethode für Coffein zu finden, was in der Tat auch gelang. Die Methode basiert auf der Tatsache, daß eine stark verdünnte Coffeinlösung, mit einer starken Natriumphosphorwolframatlösung versetzt, zuerst eine feine Trübung gibt, die sich erst nach längerer Zeit absetzt. Diese Trübung ist innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches proportional der Coffeinmenge und somit auch einer nephelometrischen Bestimmung zugänglich. Da analoge Trübungen auch

[1] G. Fendler und W. Stüber, Ztschr. Unters. Nahrungsmittel, 28, 9 (1914).

in Pflanzenextrakten zu erhalten sind, kann deren Coffeingehalt an Hand einer Standardlösung leicht quantitativ bestimmt werden.

Das Nephelometer. Für die Bestimmungen wurde das Nephelometer nach KLEINMANN[2] von der Firma Haentsch benutzt. Da ich im Gegensatz zu KLEINMANN mit einer relativ starken Trübung arbeitete, so konnte eine kleinere Fensteröffnung als gewöhnlich üblich ist, verwendet werden, nämlich Nr. 5 für die Seite des Standards. Dadurch werden die Resultate noch genauer, da mit dem Kleinerwerden der Fensteröffnung der Umschlag des Halbschattens um so schärfer wird.

Der Standard. Dazu bewährte sich am besten eine 0,005%ige Coffeinlösung. Da hinsichtlich der Trübung nur in einem bestimmten Konzentrationsbereiche Proportionalität besteht, so ist eine solche Menge des coffeinhaltigen Ausgangsmaterials zur Bestimmung zu verwenden, daß dessen Coffeingehalt zwischen der einfachen und 0,5- bis 0,4fachen Konzentration der Standardlösung liegt.

Das Reagens. Obwohl starke Lösungen von Natriumphosphorwolframat allein schon mit Coffeinlösungen Trübungen geben, ist es vorteilhafter, sie noch mit Salzsäure anzusäuern. Man verwendet daher zweckmäßig eine 20%ige Lösung mit Zusatz von 2% HCl.

Ausgangsmenge und Herstellung der Pflanzenextrakte. Die Ausgangsmenge richtet sich nach dem voraussichtlichen Coffeingehalt des zu untersuchenden Pflanzenmaterials. Hat man mit ungefähr 1% Coffein zu rechnen, wie vielfach in Blättern und Samen des Kaffees, so geht man von 0,25 g Trockensubstanz aus; bei coffeinärmeren, bezw. coffeinreicheren Ausgangsmaterialien variiert man die Ausgangsmenge entsprechend.

Das zu untersuchende Material wird fein gepulvert und mit Wasser durchfeuchtet im Schütteltrichter etwa eine halbe Stunde stehengelassen. Hierauf wird es mit einer entsprechenden Menge Chloroform (auf 1 g Pulver zirka 150 ccm Chloroform) versetzt, eine halbe Stunde kräftig geschüttelt, dann das Ganze in ein

[2] H. KLEINMANN, Nephelometrie. Aus: „Die Methodik der Fermente" von C. OPPENHEIMER und L. PINCUSSEN, Leipzig 1929.

Kölbchen filtriert, Schütteltrichter und Filter mehrmals mit Chloroform nachgewaschen und schließlich das Chloroform aus dem Kölbchen abdestilliert. Der Rückstand wird dann mit etwas Chloroform aufgenommen, in eine Porzellanschale gegossen und das Chloroform auf dem Wasserbade abgedampft. Nun wird der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen, abkühlen gelassen, in einen Meßkolben filtriert und auf entsprechendes Maß aufgefüllt.

Die Temperatur. Die Bildung der Trübung wird durch die Temperatur ganz wesentlich beeinflußt, da das Coffein in der Kälte nach Zusatz von Natriumphosphorwolframat viel rascher ausfällt als in der Wärme; schwache Trübungen können sogar durch Erwärmen wieder zum Verschwinden gebracht werden. Es ist daher strenge darauf zu achten, daß Standardlösung und Extrakt während der Bestimmung ganz gleiche Temperatur besitzen, da sonst wesentliche Fehler entstehen können. Durch längeres Einstellen der Kölbchen in Leitungswasser oder längeres Stehenlassen bei Zimmertemperatur läßt sich die Konstanz leicht erzielen, von der man sich vor Ausführung der Bestimmung nochmals überzeugt. Eventuelle Temperaturunterschiede dürfen nicht größer als 0,1° C sein.

Die Ausführung der Bestimmungen. Zu den Bestimmungen werden nun auf vorstehende Art hergestellte Extrakte verwendet, deren Konzentration durch entsprechende Wahl der Ausgangsmenge der Trockensubstanz oder durch nachträgliche Einengung oder Verdünnung des Extrakts so bemessen wird, daß sie etwa der der Standardlösung entspricht, was durch orientierende Vorversuche leicht festzustellen ist. Sie soll jedoch auf keinen Fall höher als die der Standardlösung sein (0,005% Coffein), da darüber hinaus die Trübung nicht mehr proportional der Konzentration ist; hingegen schadet eine 2- bis 2½fache Verdünnung nichts. Zur Vornahme der Bestimmung werden die Lösungen mit dem Reagens versetzt, dessen Menge man so bemißt, daß auf 100 ccm Lösung 5 ccm Reagens kommen, dann gut durchgeschüttelt und in die beiden Gläschen des Nephelometers eingefüllt. Da die Trübungen durch geraume Zeit unverändert bleiben, können Ablesungen ohne Eile erfolgen; erst nach längerer Zeit setzt sich ein Niederschlag ab.

Da im Konzentrationsbereich von 0,005 bis 0,002% Proportionalität der Trübung herrscht, weiters pro Bestimmung etwa 20 ccm Flüssigkeit gebraucht werden, so sind demnach auf nephelometrischem Wege Mengen bis zu 0,0004 g Coffein noch eindeutig quantitativ zu erfassen. Die Fehler bei den Bestimmungen sind klein und halten sich innerhalb der üblichen Grenzen. Sechs Bestimmungen von je 0,5 g Kaffeesamen ergaben z. B. einen Coffeingehalt von 0,99, 0,99, 0,99, 0,97, 0,97, 0,97% Coffein, was einem durchschnittlichen Coffeingehalt von 0,98% ± 0,01% entspricht. Analoge Bestimmungen von Kaffeeblättern führten zu folgenden Werten: 0,866, 0,880, 0,880, 0,880, 0,897, 0,880, im Durchschnitt 0,882% ± 0,016% Coffein.

Die auf nephelometrischem Wege gewonnenen Werte stimmen mit den nach der üblichen Methode der Bestimmung des Coffeinstickstoffes ermittelten Werten meist recht gut überein. So wurden in einem bestimmten Falle in je 1 g Trockensubstanz von Kaffeeblättern nach der nephelometrischen Methode 1,064, 1,064, 1,062% Coffein gefunden. In Parallele wurde aus 6 g desselben Materials der Coffeinstickstoff bestimmt; dieser betrug 0,306%, was bei einem Gehalt des Coffeinmoleküls von 28,87% Stickstoff einer Coffeinmenge von 1,067% entspricht. In den Früchten eines dreijährigen Kaffeebaumes wurden nach der nephelometrischen Methode 1,214% Coffein festgestellt, auf dem Wege der Coffeinstickstoffbestimmung 1,230%.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue quantitative Mikrobestimmungsmethode für Coffein mitgeteilt, die auf der Messung der auf Zusatz von Natriumphosphorwolframat zu Coffeinlösungen entstehenden Trübung mittels des Nephelometers beruht. Die Methode, die bei richtiger Handhabung und Beobachtung gewisser Kautelen überaus zuverlässig ist, hat gegenüber den bisherigen quantitativen Methoden den Vorteil, daß man mit wesentlich geringeren Mengen von Ausgangsmaterial das Auslangen finden kann. Es ist daher möglich, den Coffeingehalt eines einzigen Kaffeeblattes oder einer einzigen Kaffeebohne zu bestimmen, was für physiologische Arbeiten von besonderer Wichtigkeit ist.

Röntgenspektrograph zur Mikroanalyse.

Von

Erich Schwarz von Bergkampf.

Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule in Karlsruhe.

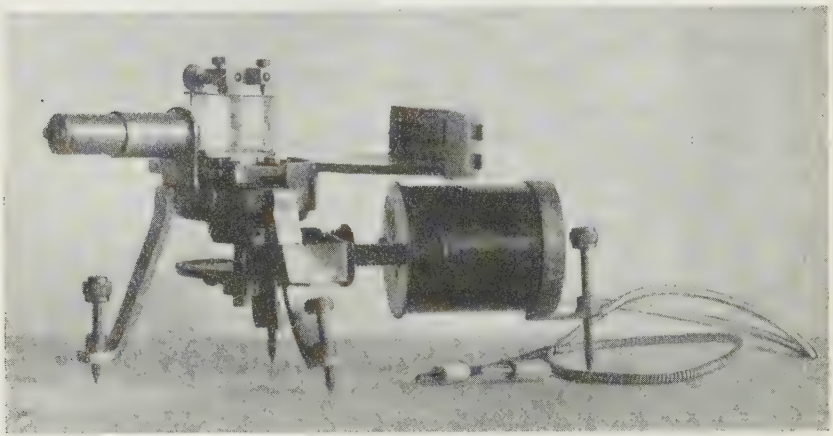
(Eingelangt am 15. September 1932.)

Auf der Anode einer Röntgenröhre senden schon sehr geringe Substanzmengen ihre charakteristische Strahlung aus, daher muß auch die Röntgenanalyse mit voller Berechtigung den Mikromethoden zugezählt werden. Als untere Grenze der nötigen Substanzmenge, die eine Anode genügend bedeckt, werden zwei Milligramm angegeben, worin noch Bestandteile von der 10^{-3}-Menge leicht nachgewiesen werden können[1].

Nur entspricht im allgemeinen eine Röntgenanlage nicht der einen Grundbedingung, die auch für die bisherige Verbreitung der Mikromethoden sehr bestimmend war, nämlich der der Wohlfeilheit. Obgleich jetzt sehr zweckmäßige Hochspannungsanlagen gebaut werden, ist im Verhältnis zu den anderen Hilfsmitteln des Mikrochemikers der Preis doch sehr hoch. Für die analytisch meist benützten Ionenröhren sind einfache, leicht betreibbare Modelle zu erhalten. Die Spektrographen für die Zerlegung der mittelharten Strahlen, die bei Spannungen von 50 kV max. aus der Ionenröhre durch ein Aluminiumfenster austreten (Wellenlänge von 0,4 bis 3 Å), entsprechen aber im allgemeinen noch nicht der Forderung einer einfachen Anordnung, die eine leichte Handhabung zur Folge hat. Im folgenden wird deshalb ein geeigneter Spektrograph beschrieben, der leicht gebaut werden kann. Dieser Apparat dient mir zur Herstellung der Kontrollaufnahmen von Niederschlägen.

[1] G. v. Hevesy, Mikrochemie, Festschrift f. F. Emich, 163, 1930.

Es handelt sich um einen Drehkristallspektrographen[2], dessen Bau- und Antriebsart eine sehr einfache und leichte Handhabung ermöglicht. Die Größe des mit einem natürlichen Steinsalzkristall ausgerüsteten Apparats wurde möglichst klein gewählt, um mit geringen Aufnahmezeiten auskommen zu können. Da nur Niederschläge nach weitgehender chemischer Trennung zu untersuchen waren, wurde ein Kameradurchmesser von 172 mm genommen; deshalb entspricht im Film eine Entfernung von 3 mm einem Grad



Reflektionswinkel. Für die beabsichtigten Übersichtsaufnahmen war ein konstanter Drehwinkel von etwa 30° nötig.

In einem größeren Kugellager läuft der Kristalltisch, der unten eine Achse besitzt, auf der das größere Zahnrad für den Antrieb durch eine Schraube leicht lösbar befestigt ist. Am Kristalltisch ist der Kristallträger wie üblich durch eine Schraube verschiebbar, zur Einstellung der Kristallfläche in den Strahlengang. Die obere Befestigung des Kristalls ist auch durch eine Schraube beweglich, damit der Kristall genau senkrecht gestellt werden kann.

Das Kugellager ist in einen stärkeren Tragring eingelassen, an dem in richtiger Höhe hinten der gewöhnliche Filmträger, vorne ein Rohrstück zur Aufnahme des Spaltes und die Füße befestigt sind. Der Filmträger ist für 11 mm breite Filme ausgedreht, die durch das 8 mm breite Fenster belichtet werden. Der gerade Durch-

[2] A. Lindh, Röntgenspektroskopie, Handb. d. Exp. Phys., XXIV/2, 1930.

stoßpunkt der Strahlen ist im Fenster durch einen übergelöteten Platindraht gekennzeichnet. Der in schwarzes Papier eingeschlagene Film wird durch einen gut passenden Deckel festgehalten. In das kurze Rohrstück, das die zweite verschiebbare Bleiblende enthält, paßt genau ein engeres Rohrstück, das den verstellbaren Bleispalt trägt. Durch zwei vorstehende Schrauben, die in zwei Ausschnitte des kurzen Rohrstückes passen, ist die Entfernung und senkrechte Stellung des Spaltes festgelegt.

Auch der Antrieb durfte die Handlichkeit des Apparats nicht vermindern; deshalb kam ein möglichst schwacher Motor mit eingebautem Reserviergetriebe, das eine gleichmäßige Winkelgeschwindigkeit erzeugt, in Frage. Derartigen Anforderungen entspricht z. B. der Liliput-Scheibenwischer (6 V) für Kraftwagen, der sich auch in längerem Betriebe gut bewährt hat. Die 180° betragende Bewegung kann leicht durch zwei Zahnräder (1 : 6) auf 30° verkleinert werden. Wegen des ruhigen Laufes konnte der Wischermotor an einer Querverbindung der beiden hinteren Füße an zwei Gummibeilagscheiben festgeschraubt werden. Hinten am Motor ist noch eine Fußschraube befestigt, die einen sicheren Stand gewährleistet.

Die Justierung des Apparats erfolgt so, daß in der Richtung des Spaltes und der Drehachse der Platinfaden am Filmträger angelötet wird. Der Platinfaden dient zur Einstellung der Kristallfläche, die dann nach den gebräuchlichen Verfahren genauer justiert werden kann.

Die offene Bauart des Spektrographen erlaubt auch eine schnellere Einstellung an der arbeitenden Röntgenröhre. Zuerst wird in der Entfernung seines Durchmessers mit dem Leuchtschirm der Strahlengang bestimmt, dessen erste Projektion sich bei fest eingebauten Röhren fast nicht ändert und durch eine Marke am Tisch festgelegt werden kann. Die Steigung des Strahlenganges ändert sich mit der Abnützung der Anode und muß durch Neigen des Spektrographen berücksichtigt werden. Nun wird der Spektrograph in der vorher bestimmten Richtung und Neigung vor das Austrittsfenster gestellt, dann wird nur noch der Spalt durch eine geringe Verschiebung nach der Seite und in der Höhe richtig in den Strahlengang gebracht, was an einem Leuchtschirm hinter dem Eintrittsrohr sehr leicht festgestellt werden kann, ohne daß

das Auge in der Strahlenrichtung beobachten muß. Die Leuchterscheinung ist auch bei dieser Einstellung so stark und deutlich, daß das Auge nicht erst lange ausruhen muß und auch kein völlig dunkles Zimmer nötig ist.

Diese Einstellung ist überall da leicht durchzuführen, wo man hinter der Blende einen möglichst von der Seite beobachtbaren Leuchtschirm anbringen kann, so daß nur mehr die empfindlichste Hoch- und Seitenstellung des Spaltes als Letztes vorzunehmen ist.

Bei dem beschriebenen Röntgenspektrographen genügt eine Aufnahmedauer von einer Stunde, um in der Analysensubstanz noch ein Promille des gesuchten Stoffes nachweisen zu können bei Verwendung von Agfa-Laue-Film oder Mimosa-Röntgenpapier.

Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Tüpfelreaktionen für quantitative Zwecke*.

Von

J. Kisser und K. Lettmayr.

(Wien).

(Eingelangt am 4. Oktober 1932.)

Einleitung.

Verschiedene Beobachtungen bei Versuchen über Samenstimulation durch anorganische Salze sprachen sehr für die Annahme, daß diese in ausgiebiger Menge von den Samenhüllen absorbiert werden. Da durch das genaue Studium dieser Frage manche wertvolle Aufschlüsse für das Problem der Samenstimulation zu erwarten sind, wurde versucht, das Absorptionsvermögen der Samenhüllen quantitativ zu erfassen. Um ein allgemeines Bild zu erhalten, mußte sich eine solche Untersuchung nicht nur auf verschiedene Samen, sondern auch auf verschiedene Salze und ein großes Konzentrationsgefälle erstrecken. Dazu ist aber eine Methodik notwendig, welche es gestattet, große Serienversuche in kurzer Zeit mit hinreichender Genauigkeit durchführen und quantitativ auswerten zu können. Bei der Durchprüfung der verschiedenen methodischen Möglichkeiten stießen wir auch auf die neuerdings vornehmlich von Feigl durchgearbeiteten Tüpfelreaktionen, die sich

* Der österreichisch-deutschen Wirtschaftshilfe, welche durch die Gewährung eines Forschungsstipendiums die Durchführung unserer Untersuchungen in so wesentlichem Maße förderte, sei auch an dieser Stelle der gebührende Dank ausgesprochen.

Zu aufrichtigem Danke bin ich auch meinem verehrten Kollegen, Herrn Dozenten Dr. Fritz Feigl, Abteilungsleiter am II. Chemischen Institut der Wiener Universität, für manche wertvolle Ratschläge und die freundliche Überlassung schwierig zu beschaffender Reagenzien verpflichtet.

für qualitative Zwecke so ausgezeichnet bewährt haben, und es erschien gar nicht ausgeschlossen, daß wenigstens gewisse von ihnen auch für quantitative Zwecke verwertet und in eine für unsere Untersuchungen brauchbare Form gebracht werden können. Tatsächlich waren schon die ersten Vorversuche sehr ermutigend, und es ist in der Folgezeit gelungen, eine Reihe von ihnen für quantitative Zwecke nutzbar zu machen. Wenn auch diese Methode immerhin mit relativ großen Fehlern behaftet ist, da sie ja auf der vergleichenden Abschätzung von Reaktionsbildern beruht und dabei subjektive Momente nicht völlig ausgeschaltet werden können, so büßt sie trotzdem für viele biologische Fragestellungen nichts an Brauchbarkeit ein, und auch der allgemeinen Mikrochemie kann sie nützlich sein, da sie auf raschem und einfachem Wege ein orientierendes Bild über die Menge eines Stoffes zu gewinnen gestattet. Dazu kommt noch, daß jegliche komplizierte Apparatur vermieden ist. Nach unseren Erfahrungen ist es ohne weiteres möglich, in einer halben bis drei viertel Stunden 20 bis 30 und manchmal sogar noch mehr Bestimmungen durchzuführen, wie dies wiederholt bei unseren speziellen Untersuchungen geschehen ist.

Allgemeine Bemerkungen.

Die quantitative Auswertung von Tüpfelreaktionen auf Tüpfelpapier beruht auf dem Vergleich der Reaktionsbilder von Lösungen bekannter Konzentration mit dem Reaktionsbild der zu prüfenden Lösung. Von gewissen Reaktionen sind nun Standardreaktionsbilder dauernd (z. B. beim Nachweis von Cu mittels Rubeanwasserstoffsäure) oder zumindest doch längere Zeit (Nachweis von Cu mittels Benzoinoxim, von Mn mittels Silberamminsalz, von Sn mittels Phosphormolybdänsäure u. a.) unverändert haltbar, so daß man sie vorrätig halten kann. Wo sich aber die Reaktionsbilder schon nach kurzer Zeit verändern, müssen Standardlösungen vorrätig gehalten werden und die Standardreaktionsbilder jeweils frisch hergestellt werden. Auf jeden Fall gilt dies für alle Reaktionen, die auf der Tüpfelplatte oder in Reagensröhrchen durchzuführen sind.

Für die Standardlösungen ist die Art des Anions meist belanglos. Man stellt eine höherkonzentrierte Ausgangslösung her, die

je nach der Empfindlichkeit der beabsichtigten Reaktion etwa 100 bis 800 γ des Kations pro 1 Makrotropfen (= 0,05 ccm) enthält und verdünnt nun fortlaufend die Lösungen mit gleichen Teilen destillierten Wassers, von dessen absoluter Reinheit man sich vorher überzeugt hat. Die aufeinanderfolgenden Lösungen der Standardreihe besitzen demnach stets die halbe Konzentration der vorhergehenden. Die unterste Konzentrationsstufe richtet sich wieder nach der Empfindlichkeit der Reaktion.

Da die Konzentrationsintervalle dieser Standardreihen relativ groß sind, fragt es sich, ob damit mit hinreichender Genauigkeit gearbeitet werden kann und ob nicht geringere Intervalle vorteilhafter wären. Dazu ist es notwendig zu wissen, welche perzentuellen Konzentrationsunterschiede im Reaktionsbild noch unterscheidbar sind. Bei den von uns gewählten Standardreihen sind bei allen geprüften Reaktionen die Reaktionsbilder sehr different. Bei gewissen Reaktionen, z. B. auf Cu mittels Rubeanwasserstoffsäure oder Benzoinoxim, wäre eine Einschaltung von einer, höchstens aber von zwei weiteren Konzentrationsstufen durchaus möglich, noch weitere aber wären zwecklos. Was sich aber an Genauigkeit bei der Abschätzung erreichen läßt, ist auch nach unserer einfachen Reihe möglich. Denn beim Vergleich des Reaktionsbildes einer Probelösung läßt sich ohne weiteres feststellen, ob es sich mit einem der Standardreihe vollkommen deckt, ob es gerade die Mitte zwischen zwei aufeinanderfolgenden hält oder ob es näher dem einen oder dem anderen liegt. Solche Genauigkeiten wie bei einer kolorimetrischen Bestimmung mittels eines Kolorimeters sind demnach nicht zu erreichen, da die Möglichkeit einer ganz feinen Abstufung fehlt, und es wird daher jede quantitative Auswertung einer Tüpfelreaktion mit einem unvermeidlichen Schätzungsfehler behaftet sein, der sich, wie rechnerisch nach dem früher Gesagten leicht zu ermitteln ist, etwa in den Grenzen von 0 bis ± 25% bewegen wird. Die an vielen hunderten Vergleichsreaktionen beobachteten durchschnittlichen Fehler bestätigen dies. Dazu muß noch bemerkt werden, daß jede Reaktion einen Konzentrationsbereich der besten Schätzbarkeit besitzt, in dem die Schätzungsfehler wesentlich niedriger sind als in den übrigen Bereichen.

Bei Tüpfelnachweisen, die auf der Tüpfelplatte auszuführen sind (z. B. Nachweis von Zn mittels Ferrocyanid und Diäthylanilin,

von Mg mittels p-Nitrobenzol-azo-resorcin oder Chinalizarin u. a.), ist die Abschätzung der Reaktionsbilder meist schwieriger, da viele Anhaltspunkte, die beim Antüpfeln auf Papier gegeben sind, wie Größe, Aussehen und Form des Reaktionsfleckes, Verhältnis von Reaktions- und Diffusionszone u. a., hier fehlen. Damit nimmt auch der Schätzungsfehler zu.

Schließlich werden gewisse Nachweise in einem kleinen Reagensglas durchgeführt, wobei auf das Auftreten von Farbschlieren, Farbzonen, Farbänderungen u. dgl. zu achten ist. In den ersten Fällen kann natürlich von einer auch nur annähernden Abschätzung der Mengen keine Rede sein. Tritt als Reaktionsprodukt eine diffuse Färbung ein, deren Intensität proportional der Substanzmenge geht, so steht einer kolorimetrischen Bestimmung auf dem üblichen Wege nichts entgegen. Erschwert ist die quantitative Abschätzung, wenn je nach der Substanzmenge Farbenänderungen auftreten, wie dies z. B. beim Nachweis von Cu, Pb, Ag oder Zn mittels Dithizon der Fall ist, doch haben wir auch hier nach mannigfachen Versuchen einen Weg gefunden, der eine annähernde quantitative Abschätzung der Mengen gestattet. Allerdings ist mit größeren Fehlern zu rechnen als bei Nachweisen auf Tüpfelpapier oder Tüpfelplatte.

Um die Größe der tatsächlichen Fehler bei verschiedenen Arten von Reaktionen kennenzulernen, wurden einzelne in dieser Hinsicht eingehend durchgeprüft. Zu diesem Zwecke wurden aus Lösungen von bestimmter Konzentration zahlreiche Mischungen hergestellt und ihr Gehalt durch Vergleich ihrer Reaktionsbilder mit denen von Standardreihen bestimmt. Erst dann wurde, um jede Beeinflussung bei der Abschätzung auszuschalten, aus dem Mischungsverhältnis ihre tatsächliche Konzentration errechnet. Auf Grund der tatsächlichen und der experimentell ermittelten Konzentration ließ sich dann leicht ein genaues Bild von dem Fehler entwerfen, der jeder der verwendeten Reaktionen bei quantitativen Abschätzungen anhaftet. Das Ergebnis solcher Bestimmungen ist in der folgenden Tabelle I zusammengestellt, in der bei den einzelnen Reaktionen der nachzuweisende Stoff, das Reagens, der durchschnittliche Fehler bei der quantitativen Abschätzung und die Zahl der Bestimmungen, aus denen dieser bestimmt wurde, angegeben ist. Es handelt sich dabei um Reaktionen, die auf Tüpfelpapier, auf der Tüpfelplatte und im Reagensglas auszuführen sind.

Tabelle I.

Art des Nachweises	Nachzuweisender Stoff	Reagens	Durchschnittlicher Fehler in Prozenten	Anzahl der Reaktionen
Reaktionen auf Tüpfelpapier	Cu	Rubeanwasserstoffsäure	±15,5	58
	„	Benzoinoxim	±14,4	52
	Mn	Benzidin	±23,0	31
	„	Silberamminsalz	±30,5	32
	„	„ (Ausführung nach Kapulitzas)	±22,2	32
Reaktionen auf der Tüpfelplatte	Zn	Ferrocyanid und Diäthylanilin in H_2SO_4	±34,3	20
	„	Ferrocyanid und Diäthylanilin in H_3PO_4	±35,0	21
	Mg	p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol	±15,2	19
	„	p-Nitrobenzol-azo-resorcin	±16,1	29
	„	Chinalizarin	±18,6	13
Reaktionen im Reagensglas	Zn	Dithizon	±54,7	29

Zu der Tabelle ist noch folgendes zu bemerken: Die durchschnittlichen Fehler erscheinen gelegentlich größer, als sie in Wirklichkeit sind, da hier die Mengenabschätzungen auch in den hierfür ungünstigen Konzentrationsbereichen vorgenommen wurden. Allerdings kommen gelegentlich überaus große Schätzungsfehler vor, bis zu 100% und selbst mehr, besonders beim Dithizon, deren Ursachen nicht immer klar zu überblicken sind und durch einen subjektiven Fehler nicht erklärt werden können. Reaktionen auf der Tüpfelplatte sind im allgemeinen mit größeren Fehlern behaftet als solche auf Tüpfelpapier, doch bewegen sie sich bei gewissen Reaktionen, wie aus der Tabelle hervorgeht, ebenfalls innerhalb bescheidener Grenzen. Weitere Ursachen für Fehler können störende Lösungsgenossen, ungünstige Reaktion der Probelösungen und anderes sein, doch kommen sie in unserem Falle, wo mit reinen Lösungen gearbeitet wurde, nicht in Betracht. Hingegen darf die leichte Veränderlichkeit mancher Reaktionsbilder nicht außer acht

gelassen werden, wie z. B. beim Benzidin oder beim Kakothelin. Beim Nachweis von Mn mittels Silberamminsalz können sich Störungen infolge Reduktion des Silbers durch das Tüpfelpapier bemerkbar machen; bei Ausführung der Reaktion in der von KAPULITZAS angegebenen Weise werden sie jedoch ziemlich vermieden, woraus sich auch dann der viel geringere durchschnittliche Fehler erklärt.

Zur Genauigkeit der Abschätzung trägt wesentlich bei, wenn man sich nicht mit einem Reaktionsbild von Probe- und Standardlösungen begnügt, sondern gleichzeitig mehrere ausführt. Zufälligkeiten, wie sie ja vorkommen können, sind dann so ziemlich ausgeschlossen. Wir sind in dieser Beziehung noch viel weiter gegangen, indem wir uns zum Nachweis eines Stoffes nicht mit einer Reaktion begnügten, sondern stets mindestens zwei verschiedene verwendeten. Da der Bereich der besten Schätzbarkeit bei den einzelnen Reaktionen oft ganz verschieden ist, so ist dadurch nicht nur eine gegenseitige Kontrolle, sondern auch eine gegenseitige Ergänzung gegeben.

Es erhebt sich nun die Frage, ob in Anbetracht der ja immerhin nicht geringen durchschnittlichen Fehler und der gelegentlich vorkommenden noch größeren Einzelfehler der Versuch, die Tüpfelreaktionen in quantitativer Hinsicht auszuwerten, aussichtsreich und erfolgversprechend erscheint. Diese Frage können wir bejahen. Vom Standpunkte einer quantitativen chemischen Analyse erscheint ein Fehler von 100% ungeheuerlich. Wir streben aber keine quantitative Analyse mit Hilfe der Tüpfelreaktionen an, sondern sie sollen uns nur auf rascheste und einfachste Art einen Anhaltspunkt geben, mit welchen Mengen wir in einem gegebenen Falle zu rechnen haben. Bedenkt man nun, daß es sich dabei um Mengen von wenigen γ oder nur Bruchteilen von solchen handelt, so erscheinen die Fehler in einem ganz andern Lichte. Viele biologische Fragestellungen werden daher diese Schätzungsfehler ruhig in Kauf nehmen können. Wir wollen z. B. ermitteln, ob die Samenhaut irgendeines Samens die Fähigkeit hat, gewisse Stoffe ausgiebig zu absorbieren, und bringen zu diesem Zwecke eine bestimmte Menge von Samenhäuten in eine Lösung, welche pro Tropfen 20 γ des betreffenden Stoffes enthält. Wenn sich nun bei der Prüfung der Lösung nach einiger Zeit ergibt, daß sie nur noch

2 γ pro Tropfen enthält, so zeigt uns das klar und deutlich, daß die Samenhäute ein sehr großes Absorptionsvermögen besitzen. An dieser Tatsache ändert sich auch nichts, wenn sich bei der Abschätzung der Menge ein unwahrscheinlich großer Schätzungsfehler einschleichen sollte und sich infolgedessen der Wert auf 3 γ erhöht oder auf 1 γ erniedrigt.

Die Tüpfelreaktionen geben uns demnach bei entsprechender Anwendung die Möglichkeit, in kürzester Zeit und auf einfachstem Wege minimalste Stoffmengen mit ziemlicher Genauigkeit abzuschätzen, was sonst nur auf umständlichere Weise geschehen kann. Darin sehen wir auch den Hauptvorteil dieser Methodik.

Spezielle Bemerkungen über die Ausführung der Reaktionen.

Reaktionen auf Tüpfelpapier.

Da F. Feigl (1931) in seinem Buche alles Nähere über die von uns verwendeten Reaktionen ausführlichst bringt, so können wir uns hier, um Wiederholungen zu vermeiden, auf solche Details beschränken, auf die bei quantitativen Abschätzungen jeweils zu achten ist. Ferner werden von uns vorgenommene Modifikationen der Reaktionsausführungen mitgeteilt.

Bevor man an die quantitative Abschätzung eines Stoffes herantritt, ist sein Reaktionsbild an Hand der Standardlösungen genau zu studieren. Dabei sieht man sofort, daß jede Reaktion einen Konzentrationsbereich besitzt, innerhalb dessen die Reaktionsbilder der einzelnen Konzentrationsstufen besonders deutlich voneinander unterschieden sind. Dieser „Bereich der besten Schätzbarkeit" liegt immer gegen die Grenzkonzentration zu. Die hauptsächlichsten Unterschiede betreffen Form, Größe und Intensität des Farbfleckes. Mit zunehmender Konzentration wird die Abschätzung schwieriger, der Farbfleck ist wohl von satter Farbe, aber bei einer weiteren Steigerung der Konzentration verstärkt sich diese nur noch wenig oder überhaupt nicht mehr und sichtbare Veränderungen betreffen im allgemeinen nur noch die Größe des Reaktionsfeldes. Will man in solchen Konzentrationsbereichen die Reaktionsbilder noch quantitativ auswerten, so sind Durch-

messer von Diffusions- und Reaktionsfeld genau zu bestimmen und der Quotient daraus kann mit ebenso ermittelten Quotienten von Standardreaktionsbildern verglichen werden. Es ist aber vorteilhafter, die Probelösung entsprechend zu verdünnen, da die Resultate bei den höheren Konzentrationen durch die unvermeidlichen Messungsfehler, die sich bei der Berechnung im Quadrat auswirken, ungenau werden. Es braucht nicht besonders darauf aufmerksam gemacht zu werden, daß zum Vergleich von Reaktionsbildern untereinander stets die gleiche Sorte Tüpfelpapier verwendet werden muß und daß ferner die Tropfen stets gleich groß sein müssen. Mittels fein graduierter Pipetten oder mittels ausgewählter Pipetten mit entsprechender Ausflußöffnung läßt sich eine konstante Tropfengröße von 0,05 ccm jederzeit leicht erzielen.

Eine Reihe von Reaktionen wurde von uns auf ihre quantitative Auswertbarkeit hin untersucht; die dabei gemachten Erfahrungen teilen wir im folgenden mit, die bei der Arbeit mit anderen Reaktionen sinngemäß Anwendung finden können.

Bestimmungen von Cu.

Zur Bestimmung von Cu wurden verwendet:

Rubeanwasserstoffsäure (E.G.: 0,006 γ in 0,015 ccm Lsg., G. K.: 1 : 2,500.000).

Benzidin (E.G.: 0,6 bis 0,05 γ [je nach der Temperatur], G. K.: 1 : 75.000 bis 1,000.000).

Benzoinoxim (E. G.: 0,1 γ, G. K.: 1 : 500.000)[1].

Rubeanwasserstoffsäure. Diese Reaktion gehört zu den empfindlichsten Nachweisen der Mikrochemie überhaupt und es lassen sich mit ihrer Hilfe minimalste Cu-Spuren in Leitungs- und destilliertem Wasser nachweisen. Die Reaktion wurde in etwas geänderter Form, als von Feigl (1931) angegeben, durchgeführt. Tüpfelpapier wird mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Rubeanwasserstoffsäure getränkt und dann trocknen gelassen.

[1] Hier wie auch im folgenden wird die Erfassungsgrenze stets mit E. G., die Grenzkonzentration mit G. K. abgekürzt bezeichnet.

Das so vorbereitete Papier kann lange Zeit aufbewahrt und vorrätig gehalten werden. Bei der Prüfung auf Cu wird ein Tropfen der tunlichst neutralen oder alkalischen (eventuell essigsauren) Probelösung auf das vorbereitete Papier gebracht; je nach der vorhandenen Cu-Menge entsteht ein schwarzer Fleck, Ring oder Kreis, der sich von dem durch die Rubeanwasserstoffsäure gelblich gefärbten Papier scharf abhebt. Die Abschätzbarkeit ist, besonders in den niedrigen Konzentrationsbereichen, eine vorzügliche. Nach den bisherigen Erfahrungen scheinen die Standardreaktionsbilder dauernd unverändert haltbar zu sein.

Benzidin. Das Reagens kann in Essigsäure oder Essigester gelöst verwendet werden. Im letzteren Falle wird die Reaktion wesentlich empfindlicher, aber sie muß, um Irrtümer zu vermeiden, mit Vorsicht gehandhabt werden. Eine 5 bis 10% Lösung von Benzidin in Essigester wird mit Wasser auf das Zehnfache verdünnt und gut durchgeschüttelt. Filtration der Lösung zur Entfernung des ungelösten Essigesters und des ausgefallenen Benzidins ist nicht unbedingt notwendig. Mit dieser Lösung wird der auf das Tüpfelpapier aufgebrachte Probetropfen angetüpfelt und zuletzt ein Tropfen heiß gesättigter Bromkalilösung zugefügt. Bei Anwesenheit von Cu entsteht sofort ein tiefblauer Fleck oder Kreis. Richtig gehandhabt, ist diese Reaktion für quantitative Abschätzungen recht gut verwendbar und liefert besonders in den Konzentrationsbereichen von 0,05 bis 6,0 γ pro 1 Makrotropfen die besten Werte. Bei Verwendung von Benzidin in Essigester ist zu beachten, daß sich bei Temperaturen über 12° R das Benzidin an der Luft durch Autoxydation von selbst zu bläuen beginnt. Bei nicht genauer Beherrschung der Reaktion kann dadurch die Anwesenheit von Cu oder gewisser anderer Stoffe, mit denen Benzidin unter Blaufärbung reagiert, vorgetäuscht werden oder aber Spuren von solchen verdeckt werden. Zur Kontrolle empfiehlt es sich daher, stets Blindversuche mit destilliertem Wasser anzustellen. Bei einiger Übung ist es aber nicht schwer, die durch eventuelle Autoxydation entstandene Bläuung sofort als solche zu erkennen und von der von Cu-Spuren herrührenden zu unterscheiden. Überdies verschwindet erstere bei Zusatz von verdünnter Essigsäure, während letztere beständig ist. Die Reaktionsbilder bleichen nach einiger Zeit aus und lassen sich dann für quantita-

tive Zwecke nicht mehr verwenden. Die Standardreaktionsbilder sind daher stets frisch herzustellen.

Benzoinoxim. Wir verwendeten diese Reaktion in einer gegenüber den Angaben von Feigl etwas vereinfachten Form. Tüpfelpapier wird mit einer 5%igen Lösung von Benzoinoxim in Alkohol getränkt und dann an der Luft oder über einem Ofen bei mäßiger Wärme vollständig trocknen gelassen. Das so präparierte Papier wird mit der Probelösung angetüpfelt und es entsteht sofort je nach der vorhandenen Cu-Menge ein grüner, scharfumrissener Fleck oder Kreis. Das Reaktionsbild ist durch längere Zeit unverändert haltbar und läßt sich quantitativ recht gut abschätzen.

Bestimmungen von Ag.

Für die Bestimmungen von Ag fanden wir die Reaktion mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin (E. G.: 0,5 γ, G. K.: 1:100.000) sehr brauchbar.

Ein Tropfen der salpeter- oder schwefelsauren Probelösung wird auf Tüpfelpapier aufgebracht und mit einer 0,03%igen Lösung des Reagens in Azeton angetüpfelt. Nach unseren Erfahrungen kann an Stelle des Azetons als Lösungsmittel auch Alkohol treten. Je nach der Silbermenge entsteht ein rotvioletter Fleck von wechselnder Größe. Bei ganz geringen Silbermengen, deren Reaktionsbild durch die rotbraune Farbe des Reagens verdeckt sein kann, empfiehlt es sich, nachträglich einen Tropfen n-Salpetersäure aufzutragen, wodurch die Eigenfarbe des Reagens verschwindet, während die des Ag-Salzes bleibt und deutlich hervortritt. Bei geringen Ag-Mengen soll die Probelösung nicht zu sauer sein. Diese von Feigl angegebene Durchführungsart haben wir anfänglich benutzt, später aber modifiziert, indem wir das Tüpfelpapier mit dem Reagens tränkten, trocknen ließen und dann antüpfelten. Es entsteht nun ein klar umrissener und gut schätzbarer rotvioletter Fleck. Gleichzeitig erhöht sich die Empfindlichkeit der Reaktion ganz wesentlich, und es gelingt ohne weiteres, 0,05 γ und selbst noch geringere Mengen Ag eindeutig zu erfassen. Die Reaktionsbilder sind durch längere Zeit haltbar.

Bestimmungen von Pb.

Zur Bestimmung von Pb benutzten wir den Nachweis mittels Carminsäure (E. G.: 1 γ, G. K.: 1 : 50.000). Da wir mit reinen Bleisalzlösungen arbeiteten, versuchten wir auf einen freundlichen Hinweis von Herrn Dozenten Feigl auch die Fällbarkeit des Pb als braunes Sulfid für einen Tüpfelnachweis auszunutzen und fanden diesen Nachweis tatsächlich für unsere Zwecke recht brauchbar (E. G.: 1,5 γ, G. K.: 1 : 32.000).

Carminsäure. Tüpfelpapier wird mit einer ammoniakalisch gemachten und filtrierten Lösung von 0,5 g reinster Carminsäure in 100 ccm destilliertem Wasser getränkt und getrocknet. Beim Antüpfeln mit einer bleihaltigen Probelösung und Räuchern mit Ammoniak entsteht ein violetter Fleck, der sich ganz gut von seiner roten Umgebung abhebt. Durch Auswaschen der unverbrauchten Carminsäure mit Wasser kann man den violetten Reaktionsfleck auf dem Papier deutlicher hervortreten lassen. Die Brauchbarkeit der Carminsäurereaktion für quantitative Abschätzungen ist jedoch eine beschränkte, da die Reaktionsbilder unscharf und verschwommen sind, ferner die Farbenintensität schwankend und gering ist; Abschätzungen innerhalb engerer Konzentrationsbereiche sind daher nicht möglich.

Fällung als Sulfid. Da bei unseren Versuchen Vertreter der Schwefelwasserstoffgruppe fehlten, leistete dieser Nachweis recht gute Dienste. Von einer Störung der Reaktion durch Eisen, die bei der Prüfung von Pflanzenaschen zu fürchten ist, kann man sich durch Ansäuern der Lösung leicht unabhängig machen. Der Nachweis wird folgendermaßen geführt: Eine konzentrierte wäßrige Natriumsulfidlösung wird mit Alkohol auf das zehnfache Volumen aufgefüllt und, falls zuviel Schwefel ausfallen sollte, filtriert. Eine solche Lösung ist einige Zeit unverändert haltbar, dann verliert sie infolge Zersetzung des Schwefelnatriums allmählich ihre Wirksamkeit. Mit dieser Lösung wird nun ein Streifen Tüpfelpapier getränkt und dann angezündet, wobei der Alkohol verbrennt und das Natriumsulfid in feinster Verteilung im Papier zurückbleibt. Statt das Papier anzuzünden, kann man den Alkohol auch im Sonnenlicht oder über einem warmen Ofen zum Verdunsten bringen, doch ist erstere Methode vorzuziehen. Das Sulfidpapier

monatiger Aufbewahrung in einem verschlossenen Glase ebensogut wie frisch bereitetes. Im Gegenteil kommt durch die Verwendung von feuchtem Papier, dessen Wassergehalt ja nie gleich gestaltet werden kann, ein Moment der Unsicherheit in die quantitativen Abschätzungen, da das Aussehen je nach dem Wassergehalt etwas variiert. Die Reaktionsbilder sind unbeständig und daher stets frisch zu bereiten. Die Farbe des Reaktionsfleckes bleicht rasch aus und verschwindet bei geringen Sn-Mengen schon nach 5 bis 10 Minuten vollständig. Man muß sich daher bei der Arbeit etwas beeilen und die Reaktionen mit Standard- und Probelösung gleichzeitig herstellen.

Reaktionen auf der Tüpfelplatte.

Bei unseren Untersuchungen wurden auch solche Stoffe verwendet, für deren Nachweis ausschließlich oder teilweise nur Reaktionen bestehen, die auf der Tüpfelplatte auszuführen sind. Wir versprachen uns anfänglich von ihrer quantitativen Auswertbarkeit nicht viel, doch erwies sich nach eingehender Beschäftigung mit ihnen ihre gute Brauchbarkeit. Wie früher schon ausgeführt, ist die Abschätzung hier erschwert, da manche Anhaltspunkte fehlen; eine geringere Genauigkeit ist die Folge davon. Die Standardreaktionen sind jedesmal frisch auszuführen.

Bestimmungen von Zn.

Zur Bestimmung von Zn mittels Ferrocyanid und Diäthylanilin wird benötigt: eine 2%ige wässerige Lösung von Kaliumferrocyanid, ferner eine Lösung von 0,25 g Diäthylanilin in 200 ccm H_2SO_4 (1 : 1) oder von 0,5 g in 200 ccm 50%iger Phosphorsäure. In die Vertiefung einer Tüpfelplatte bringt man 5 Tropfen der Kaliumferrocyanidlösung und vermischt sie mit 3 Tropfen der schwefel- oder phosphorsauren Lösung von Diäthylanilin. Sowohl die gelbe schwefelsaure als auch die rotgelbe phosphorsaure Lösung von Diäthylanilin bleibt ohne Zusatz eines Zinksalzes durch länger als 5 Minuten vollkommen klar. Bei Zugabe eines Tropfens einer Zn-haltigen Probelösung

entsteht sofort eine bräunlichgelbe, bezw. dunkelbraunrote Trübung, die sich in der etwas dickflüssigen Reagenslösung nur langsam verteilt und Schlieren von für jede Zn-Konzentration charakteristischem Aussehen bildet. Auf Grund der Art, des Aussehens und der Intensität der Schlierenbildungen ist eine vergleichende Abschätzung unschwer möglich. Übersteigt die Zn-Menge im Probetropfen eine bestimmte Menge, so verbreitet sich die Trübung ohne Schlierenbildung sofort über die ganze Reagenslösung, womit auch die obere Grenze der unmittelbar schätzbaren Zn-Menge gegeben ist. Entsprechende Verdünnungen mit Wasser sind dann vorzunehmen. Der Bereich der besten Schätzbarkeit liegt zwischen 2 bis 50 γ Zn. Die E. G. beträgt 1 γ, die G. K. 1 : 50.000.

Bestimmungen von Mg.

Sämtliche von uns zur Bestimmung von Mg benutzten Reaktionen waren auf der Tüpfelplatte auszuführen, und zwar mit:

p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol (E. G.: 0,19 γ, G. K.: 1 : 260.000).

p-Nitrobenzol-azo-resorcin (E. G.: 0,5 γ, G. K.: 1 : 100.000).

Chinalizarin (E. G.: 0,25 γ, G. K.: 1 : 200.000).

p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol. Zum Nachweis von Mg bei Abwesenheit anderer Stoffe bringt man auf die Tüpfelplatte ein bis drei Tropfen des Reagens (0,001 g Farbstoff in 100 ccm 2n-Lauge) mit einem Tropfen der Probelösung zusammen. Für einen genügenden Alikaliüberschuß ist stets zu sorgen. Bei Gegenwart von Mg schlägt die violette Farbe des Reagens sofort in Blau um, und bei größeren Mengen (von 1 γ aufwärts) bilden sich nach kurzem Stehen zarte, blaue Fäden, Schlieren und Klumpen von gefärbtem, sich zusammenballendem Magnesiumhydroxyd. Die Schnelligkeit des Auftretens dieser Bildungen gibt im Verein mit ihrem Aussehen die Anhaltspunkte für die Abschätzung der vorhandenen Mg-Menge. Die Reaktion ist so empfindlich, daß von einer Menge von 8 γ Mg aufwärts infolge der dichten Fällung keine Abschätzung mehr möglich ist. Stärker konzentrierte Probelösungen müssen demnach entsprechend verdünnt werden.

p-Nitrobenzol-azo-resorcin. Diese Reaktion ist im Wesen in gleicher Weise wie die vorhergehende durchzuführen.

Sie ist zwar weniger empfindlich, doch sind ihre Reaktionsbilder bei wechselnder Mg-Menge viel differenter. Da sich außerdem das blaugefärbte Mg-Hydroxyd von dem Kornradenviolett der unverbrauchten Lösung sehr gut abhebt, sind die Abschätzungen mit viel größerer Sicherheit durchzuführen.

Chinalizarin. Ein Tropfen der Probelösung wird mit ein bis zwei Tropfen einer alkoholischen Chinalizarinlösung (10 bis 20 mg Farbstoff in 100 ccm Alkohol) auf der Tüpfelplatte vereinigt und je nach der Azidität der Probelösung ein bis mehrere Tropfen 2n-Lauge zugesetzt. Beim Umschlag der Reaktion tritt eine intensive Blauviolettfärbung ein, die bei Abwesenheit von Mg später wieder verschwindet. Hingegen bilden sich bei Gegenwart von Mg blaugefärbte Schlieren, die um so deutlicher hervortreten, je mehr der unverbrauchte Farbstoff durch Oxydation entfärbt wird. Die Abschätzungen sind bei geringen Mg-Mengen recht gut möglich, Mg-reichere Lösungen müssen entsprechend verdünnt werden.

Reaktionen in der Eprouvette.

Dithizon gibt mit Ag, Pb und Zn und anderen Stoffen gefärbte Verbindungen. Dieser Nachweis ist in der Eprouvette durchzuführen. Da nun bei dieser Reaktion bei geringen Stoffmengen verschiedene Mischfarben zwischen dem Grün der Dithizonlösung und dem rötlich gefärbten Reaktionsprodukt auftreten, so sind Mengenbestimmungen auf dem üblichen kolorimetrischen Wege nach Schwartz und Steinhart (1931) nur bei einem Überschuß an Substanz möglich. Wir haben daher versucht, auf anderem Wege zum Ziele zu kommen. Dies ist auch gelungen, doch sind schon infolge der schwierigeren Handhabung der Methode die Fehler hier größer als bei den übrigen Methoden.

Dithizon, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, bildet mit Ag-, Pb-, Cu-, Zn-Salzen und anderen farbige Niederschläge, die von Tetrachlorkohlenstoff leicht aufgenommen werden und eine Umfärbung der grünen Reagenslösung bewirken. Zur Durchführung der Reaktion bringt man in ein kleines Reagensglas einen Tropfen der Probelösung und des Dithizons und schüttelt kräftig durch. Bezüglich weiterer Details, um die Reaktion für einen bestimmten

Stoff bei Gegenwart anderer spezifisch zu gestalten, sei auf die entsprechenden Abschnitte bei FEIGL verwiesen.

An Hand des Nachweises von Zn soll hier der Gang der Bestimmung geschildert werden. Die in neutraler, alkalischer oder essigsaurer Lösung entstehende Zn-Verbindung des Dithizons ist purpurrot und wird mit gleicher Farbe vom Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Als Reagenslösung benutzen wir eine Lösung von 2 bis 4 mg Dithizon in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Für die quantitative Auswertung boten sich zwei Möglichkeiten. Als erstes wurde die Bestimmung in der Weise versucht, durch fortlaufende Verdünnung der Probelösung jene aufeinanderfolgenden Verdünnungsstufen zu ermitteln, bei denen eben noch eine positive, bezw. keine Reaktion mehr eintritt. Unter Zugrundelegung der für den Nachweis geltenden Grenzkonzentration und Berücksichtigung der stattgefundenen Verdünnung der Probelösung müßte ihr Gehalt an Zn theoretisch mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen sein. In der Praxis ist aber die Bestimmung derart nicht durchzuführen, da gerade bei dieser Reaktion der Bereich der „unsicheren Reaktion" ziemlich groß ist und daher eine ermittelte Grenzkonzentration als konstante Basis nicht angenommen werden kann. Die Fehler sind daher auch unverhältnismäßig hoch. Die Unsicherheit in der Beurteilung wird noch dadurch erhöht, daß geringe Dithizonmengen oft schon beim stärkeren Schütteln mit destilliertem Wasser allein eine schwache Änderung des Farbentones zeigen, vielleicht als Folge minimalster, aus dem Reagensglas stammender Pb-Spuren. Um Cu-Spuren des destillierten Wassers handelt es sich dabei nicht, da die so überaus empfindliche Reaktion mit Rubeanwasserstoffsäure negativ verläuft.

Den weiteren Versuchen lag folgende Überlegung zugrunde: Eine bestimmte Zn-Menge ist imstande, ein bestimmtes Quantum Dithizon durch Bildung der roten innerkomplexen Verbindung umzufärben. Bei einem Überschuß von Zn wird das gesamte vorhandene Dithizon verbraucht, und es muß daher zu einer ausgesprochenen Rotfärbung kommen; bei einem Überschuß von Dithizon hingegen verbleibt ein unveränderter Rest und es entsteht eine Mischfarbe zwischen Grün und Rot, deren Farbe durch die Dithizonmenge variiert werden kann. Die Durchführung der Bestimmun-

gen gestalten sich nun folgendermaßen: Von einer größeren Anzahl englumiger langer Eprouvetten (15 cm lang, 0,4 cm lichte Weite) wird eine mit einem Tropfen destillierten Wassers beschickt. In ein zweites Reagensglas kommt nun ein Tropfen der Probelösung, in die anderen die verschiedenen Konzentrationsstufen der Standardlösungen. Nun wird in jede Eprouvette die gleiche Menge, z. B. ½ ccm Dithizon, hinzugefügt, dann alle Reagensgläser zusammen in eine Hand genommen und gleich stark geschüttelt. Bei den Standardlösungen mit hohem Zn-Gehalt tritt intensive Rotfärbung ein, bei den sehr niedrig kozentrierten Lösungen und beim destillierten Wasser bleibt die Farbe des Dithizons unverändert grün. Dazwischen liegen je nach der Zn-Menge alle Übergänge von Grün über grünlichblau, bläulich, blauviolett, violett, rotviolett, rötlich nach Rot. Durch Vergleich der Farbe der Probelösung mit der der Standardlösungen läßt sich nun leicht ihr Zn-Gehalt ermitteln. Ist das Dithizon bei der Probelösung infolge eines hohen Zn-Gehaltes nach dem Schütteln noch rot gefärbt, so muß man in alle Eprouvetten mit rötlicher Farbe weiter Dithizon in gleicher Menge zusetzen und wieder gleichmäßig schütteln. Der Zusatz von Dithizon ist so lange fortzusetzen, bis in der Probelösung die ersten Mischfarben auftreten, auf Grund derer dann die Abschätzung der Zn-Menge erfolgt. Ist jedoch der Zn-Gehalt der Probelösung zu hoch, so ist es zweckmäßiger, sie entsprechend mit destilliertem Wasser zu verdünnen oder besser mit einer konzentrierteren Dithizonlösung zu versetzen. Enthält die Probelösung nur sehr wenig Zn und erfolgt infolgedessen auch keine Umfärbung des Dithizons, so muß die vergleichende Prüfung mit einer geringeren Menge einer hellgrünen Dithizonlösung wiederholt werden oder man gibt tropfenweise unter ständigem Umschütteln weiter von der Probelösung und den ebenfalls farblos gebliebenen Standardlösungen zu den entsprechenden Eprouvetten zu, bis bei der Probelösung die ersten gut schätzbaren Mischfarben auftreten und berechnet dann den Zn-Gehalt für einen Tropfen. Dieser Weg gibt jedoch ungenauere Werte, als wenn man die Prüfung mit weniger Dithizon wiederholt.

Wichtig ist bei Verwendung von Dithizon, daß alle Reeagensgläser gleich stark und bei geringen Zn-Mengen nicht zu kräftig geschüttelt werden, ferner, daß die Dithizonmenge in allen Gläs-

chen gleich groß ist. Die Handhabung dieses Nachweises ist entschieden umständlicher und langwieriger als eines auf Tüpfelpapier oder auf der Tüpfelplatte. Auch ist der Verbrauch an Dithizon und Tetrachlorkohlenstoff bei größeren Serienbestimmungen bei Vorhandensein größerer Zn-Mengen ziemlich groß. Trotz dieser gewissen Nachteile haben wir die Mengenabschätzung mit Dithizon recht brauchbar gefunden.

Die vorstehenden methodischen Details gelten in gleicher Weise auch für die Bestimmungen von Ag, Pb und anderen. Bei Ag sind die Farbenänderungen anders als bei Zn und die Farbe geht von Grün über olivgrün, braun, rotbraun in Rotviolett über. Bei stärkerem Schütteln und bei größeren Ag-Mengen sammelt sich die gefärbte Verbindung an der Grenze zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff und bildet dort eine rotviolette, schäumige Schichte, während der Tetrachlorkohlenstoff sich entfärbt. Dies erschwert die Schätzung. Bei Pb erfolgt die Umfärbung von Grün nach Ziegelrot.

Verwendung von Tüpfelreaktionen für histochemische Zwecke und Aschenprüfungen.

Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit vieler Tüpfelreaktionen und der großen Färbekraft ihrer Reaktionsprodukte ist es sehr verlockend, sie auch für histochemische Zwecke zu verwenden. Dazu kommt weiter noch, daß in der Pflanze nur einige wenige Mineralstoffe vorkommen und Störungen der Reaktionen daher nur selten zu befürchten sind. Nach unseren bisherigen Beobachtungen werden sich aber trotzdem Tüpfelreaktionen nicht so leicht in der Histochemie verwenden lassen. Da es sich bei den Reagenzien vielfach um hochmolekulare Verbindungen handelt, so setzen die Zellwände ihrem Eintritt in die Zellen und Gewebe einen großen Widerstand entgegen oder verhindern ihn vollkommen. Diese Schwierigkeiten haben wir besonders bei den dichtgefügten Samenschalen empfunden, als wir versuchten, bei Absorptionsversuchen den genaueren Ort der Absorption zu ermitteln. Aber auch bei dünnwandigen Geweben bestehen solche Schwierigkeiten, da infolge des langsamen Eintrittes des Reagens in die Zellen und deren oft nur langsam stattfindenden Abtötung weitgehende Stoffverlage-

rungen stattfinden können, die einen feineren lokalisierten Nachweis illusorisch machen. Speziell darauf gerichtete Untersuchungen sind notwendig, um diese und andere Schwierigkeiten ausschalten zu können.

In sehr ausgedehntem Maße wurden hingegen die Tüpfelreaktionen von uns bei Aschenprüfungen verwendet, wobei es uns darauf ankam, die Menge der bei unseren Absorptionsversuchen von Samen oder deren Teilen absorbierten Stoffe in der Asche festzustellen. Das Material wurde im Porzellantiegel verascht und die Asche dann mit verdünnter HCl (1 : 5), bei Gegenwart von Pb oder Ag mit verdünnter HNO_3 (1 : 5) vorsichtig abgeraucht, bis keine freie Säure mehr vorhanden war. Die in Wasser aufgenommene Asche wurde dann für die Bestimmungen verwendet. Da viele Nachweise nur bei einer bestimmten Reaktion der Probelösung gelingen, ist die Reaktion der Lösung stets mit Lackmuspapier zu kontrollieren und eventuell zu korrigieren. Beim Vorhandensein minimaler Mengen des zu bestimmenden Stoffes darf die Asche nicht mit einem Überschuß von Wasser aufgenommen werden, da sonst die Grenzkonzentration unterschritten wird. Anderseits aber enthält die Asche beim Abrauchen mit HCl die Chloride der in den Samen vorhandenen Mineralsalze (K, Mg, Ca, Fe), die wiederum bei zu hoher Konzentration die Reaktionsbilder verändern; ein Vergleich mit den Standardreaktionsbildern ist dann nicht möglich. Durch spezielle Versuche wurde daher ermittelt, mit welcher Menge Wasser ein bestimmtes Quantum Asche versetzt werden muß, damit die anwesenden Chloride die Reaktionen nicht stören. Es wurden sehr verdünnte Lösungen von $CuSO_4$ mit 1 bis 10% Chlorid versetzt; es waren dies Gemische von KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ und $FeCl_3$ in einem Verhältnis von 2,5 : 3,5 : 2,0 : 0,25, was ungefähr den gegenseitigen Mengenverhältnissen (bezogen auf das Kation), wie sie in gewissen Samen vorliegen (vgl. Czapek, 1920), entspricht. Die Summe der Chloride betrug in den einzelnen geprüften Lösungen 1, 2, 2,5 und 10%, der Cu-Gehalt wurde ebenfalls variiert und betrug jeweils 0,1 0,2 0,4 und 1,0 γ Cu. Beim Vergleich der Reaktionsbilder von Lösungen mit gleichem Cu-Gehalt, aber wechselndem Chloridgehalt untereinander und mit entsprechenden Standardreaktionsbildern fallen sofort gewisse Unterschiede auf. Bei Anwesenheit von 10% Chlorid und der relativ

großen Menge von 1,0 γ Cu pro Tropfen erscheinen die mit Benzidin und Benzoinoxim gewonnenen Reaktionsbilder verwaschener, unschärfer und weniger stark als der Standardlösung oder der 1% Chloridlösung. Noch deutlicher zeigt sich die Störung bei geringeren Cu-Mengen (0,4 γ Cu oder weniger). Auf keinen Fall hingegen stören 1% Chlorid, 2% kaum. Die Rubeanwasserstoffsäure ist wesentlich unempfindlicher. Demnach darf die Probelösung auf keinen Fall mehr als 2% Chlorid enthalten, und man sollte die Asche mit der fünfzigfachen Menge ihres Gewichtes mit Wasser aufnehmen. Da aber bei so starker Verdünnung bei Gegenwart nur minimaler Cu-Mengen die Grenzkonzentration leicht unterschritten wird, so wird man bei solchen Aschen, die viele unlösliche Bestandteile enthalten (z. B. Kieselsäure), sich ruhig mit der zwanzig- bis dreißigfachen Menge Wasser begnügen können. Was hier für die Bestimmung von Cu in den Aschen gesagt ist, gilt mutatis mutandis auch für andere Stoffe.

Zusammenfassung.

Beim Verfolge einer physiologischen Frage machte sich das Bedürfnis nach einer Methode geltend, welche bei großen Serienversuchen die annähernde mengenmäßige Erfassung gewisser anorganischer Stoffe auf raschem und einfachem Wege gestattet. In dieser Hinsicht haben sich nun gewisse Tüpfelreaktionen als recht brauchbar erwiesen.

Die quantitative Auswertung von Tüpfelreaktionen beruht darauf, daß die Reaktionsbilder der Probelösungen mit solchen von Standardlösungen bekannter Konzentration verglichen werden.

Eine quantitative Auswertung ist nicht nur bei solchen Reaktionen möglich, die auf Tüpfelpapier ausgeführt werden, sondern auch bei Reaktionen auf der Tüpfelplatte und im Reagensglas. Die durchschnittlichen Schätzungsfehler sind im ersteren Falle am niedrigsten, in den beiden letzteren Fällen jedoch im allgemeinen höher, da hier viele Anhaltspunkte bei der Beurteilung der Reaktionsbilder, wie sie bei der Arbeit auf Tüpfelpapier gegeben sind, fehlen. Wo es sich aber darum handelt, über die ungefähren Mengenverhältnisse minimalster Stoffspuren rasch orientiert zu sein, werden die Tüpfelreaktionen durchaus am Platze sein.

Unter Beachtung gewisser Kautelen lassen sich auch Spuren von Stoffen in Pflanzenaschen mengenmäßig erfassen. Hingegen bestehen für die Verwendung gewisser Tüpfelreaktionen für histochemische Zwecke vorderhand noch gewisse Schwierigkeiten.

Literatur:

Czapek, Fr., Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. 2, Jena 1920.

Feigl, Fr., Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig 1931.

Schwartz, W. und Steinhart, H., Untersuchungen über die oligodynamische Wirkung des Kupfers. I. Teil (Archiv für Mikrobiologie, Bd. 2, 1931, S. 261 bis 271).

Über den Polymorphismus des Phenarsazinchlorids (Adamsits).

Von

R. Fischer.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 17. Oktober 1932.)

Das durch Erhitzen von Arsentrichlorid und Diphenylamin dargestellte[1] Phenarsazinchlorid (Adamsit) kristallisiert aus Eisessig in schönen, gelben Nadeln, die im Röhrchen bei 195° schmelzen. Unterwirft man diesen Körper der Mikrosublimation, dann erhält man unter gewissen Bedingungen Sublimate, in welchen sich unter dem Mikroskop drei verschiedene Kristallformen ohne Schwierigkeit unterscheiden lassen. Bestimmt man von einem solchen Sublimat den Schmelzpunkt unter dem Mikroskop, so sieht man unter Umständen die drei Kristallformen nacheinander schmelzen. Hieraus wurde auf das Vorhandensein von drei Modifikationen geschlossen. Eine Bestätigung brachte die genaue Analyse des Schmelzvorganges und die kristalloptische Untersuchung. Diese wurde von A. Kofler durchgeführt.

Die Herstellung der zur Untersuchung erforderlichen Sublimate erfolgt meist bei einer Temperatur von 125 bis 140°, 5 mm Abstand, Vakuum 12 mm Hg. Ausgeführt wurde die Sublimation auf einem elektrischen Sublimationsapparat (siehe R. Fischer[2]). Abbildung 3 und 4 zeigt ein solches Sublimat, in dem alle drei Kristallformen erkennbar sind, und zwar:

1. Kristalle mit meist rechteckigem Umriß von dunkelgelbgrüner Farbe, auch prismatische oder stengelige Kristalle, manchmal

[1] D. R. P. 281.049 (1915).

[2] Mikrochemie, **X**, 409 (1932).

langgestreckt, immer mit gerade abgeschnittenen Enden und sechsseitigem Querschnitt. Diese Kristalle gehören zur stabilen Modifikation und schmelzen bei 195°, dem Literaturschmelzpunkt des Phenarsazinchlorids. Die Kristalle, die gerade Auslöschung in allen drei aufeinander senkrecht stehenden Lagen zeigen, haben großen Achsenwinkel und gehören dem rhombischen Kristallsystem an. Sublimate mit hauptsächlich stabilen Kristallen erhält man bei zirka 135 bis 140° in Vakuum. Es empfiehlt sich dabei, das Deckglas (den Rezipienten) vorher mit der Substanz zu bestreuen und mit einem trockenen Tuch abzuwischen.

2. Kristalle mit meist rhombischen Umrissen und spitzen Winkeln, seltener rhomboidische Formen, Farbe hell bis dunkelgelb. Diese Kristalle stellen eine metastabile Modifikation dar, schmelzen bei 186° und seien mit „Metastabile Kristalle 186°“ bezeichnet. Die Kristallblättchen mit rhombischem Umriß haben gerade Auslöschung, die rhomboidischen Plättchen haben schiefe Auslöschung, und zwar keine eigentliche Dunkelstellung, sondern ein Wechseln von roten und grünen Farbtönen. Sie gehören dem monoklinen System an, die Achsenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene, optisch negativ, die erste Mittellinie entspricht der kristallographischen b-Achse. Gedrehte Dispersion. Sublimate, die hauptsächlich solche Kristalle enthalten, stellt man her bei 130 bis 135° in Vakuum. Das als Rezipient dienende Deckglas muß jedoch vorher sauber mit Alkohol gereinigt werden.

3. Kristalle, dünn, flach, hellgelb, manchmal gebogen und in Büscheln und Garben angeordnet. Die einzelnen Kristalle erscheinen oft stabartig. Diese Kristalle sind ebenfalls metastabil, schmelzen bei 182° und seien deshalb mit „Metastabile Kristalle 182°“ bezeichnet. Da die Kristalle klein sind, läßt sich die kristalloptische Untersuchung nicht mit absoluter Sicherheit durchführen, wahrscheinlich handelt es sich aber um trikline Kristalle. Die Stengel haben abgeschrägte Enden und zweierlei Auflagerung; in einer Lage zeigen sie eine einheitliche schiefe Auslöschung von zirka 25°, in der anderen geringe schiefe Auslöschung mit Wechsel von roten und grünen Farbtönen. Die Achsenebene liegt in der Längsrichtung der Stengel. Daß es sich in diesem Fall wirklich um eine dritte Modifikation handelt, wird erstens dadurch bewiesen, daß diese Kristalle einen wohldefinierten Schmelzpunkt besitzen,

der von dem der anderen verschieden ist, zweitens dadurch, daß eine Umwandlung der Kristalle in eine stabilere Modifikation vor oder nach dem Schmelzpunkt erfolgen kann, und zwar entweder in die unter Nr. 2 beschriebene „metastabile Modifikation 186°", mit dem charakteristischen rhombischen Umriß; diese Art der Umwandlung ist die häufigste, oder gleich in die stabile Modifikation, mit dem Schmelzpunkt 195°. An der Hand der Abb. 1 und 2 läßt sich das Schmelzen und die Umwandlung klar demonstrieren. Die Herstellung der Kristalle ist schwer und meist dem Zufalle überlassen. Am ehesten erhält man sie noch im Vakuum bei einer Temperatur von 125 bis 130° und sauber geputztem Deckglas als Rezipient oder bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von zirka 170°. Sie liegen dann meist zwischen den oben erwähnten metastabilen Kristallen 186°.

Im folgenden seien die beim Erhitzen eines Sublimats unter dem Mikroskop (Mikroschmelzpunktapparatur von L. Kofler und H. Hilbck[3] auftretenden Veränderungen beschrieben, und zwar in einem Sublimat, das alle drei Formen enthält. Mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten bei der Aufnahme der Schmelzbilder ist jedoch hier der Schmelzvorgang mit Hilfe von zwei Präparaten festgehalten. Serie A und B. Bei 181 bis 182° schmelzen die in Büscheln angeordneten Kristalle der „Metastabilen Modifikation 182°". Auf Abb. 2 von Serie A sind solche Schmelztropfen sichtbar. Die übrigen noch auf Abb. 1, Serie A, erkennbaren Kristallbüschel haben sich im Augenblick des Schmelzens umgewandelt, und zwar in die typischen Kristalle von rhombischem Umriß der „Metastabilen Modifikation 186°". Es ist also an Hand der Abbildungen die Existenz der drei Modifikationen bewiesen, da zugleich der Schmelzpunkt und die Umwandlung sichtbar gemacht ist. Die Umwandlung der metastabilen Modifikation 182° in die metastabile 186° ist auch bei genauer Betrachtung von Abb. 3 und 4, Serie B, an einzelnen Kristallen zu beobachten. Erhitzt man nun weiter, dann schmelzen bei 186° die Kristalle mit rhombischem Umriß und den spitzen Winkeln, die als „Metastabile Modifikation 186°" bezeichnete Form (siehe Abb. 5). Übrig bleiben dann noch die stabilen Kristalle, die bisher noch keine Änderung gezeigt haben. Kommen

[3] Mikrochemie, **VIII**, 38 (1932).

diese jedoch jetzt mit einem geschmolzenen Tropfen der metastabilen Modifikation in Berührung, dann beginnen die stabilen Kristalle auf Kosten des Tropfens zu wachsen. Abb. 6 zeigt, wie sich die stabilen Kristalle zu ansehnlicher Größe entwickelt haben. Die stabilen Kristalle schmelzen endlich bei 195°. Die Art der Umwandlung und das Wachstum der stabilen Modifikation kann man bei Vorhandensein zwei oder mehrerer Modifikationen häufig beobachten und wurde bereits beim Atophan (L. Kofler und W. Dernbach[4], beim Veronal (R. Fischer und A. Kofler[5]) und beim Numal (R. Fischer[6]) beschrieben und mit Photographien belegt.

Zusammenfassung:

Das Phenarsazinchlorid (Adamsit) kristallisiert in drei Modifikationen. Die stabilen Kristalle sind rhombisch und schmelzen bei 195°. Von den metastabilen Kristallen gehören die einen zum monoklinen Kristallsystem und schmelzen bei 186°, die anderen wahrscheinlich zum triklinen Kristallsystem und schmelzen bei 182°. Die Vorgänge während des Schmelzens der einzelnen Modifikationen sind mit Hilfe von Mikrophotographien festgehalten.

[4] Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., **269**, 104 (1931).
[5] Ebenda, **270**, 207 (1932).
[6] Ebenda, **270**, 144 (1932).

Figurenerklärung:

Abb. 1. Vaccumsublimat bei Zimmertemperatur mit hauptsächlich metastabilen Kristallen, die triklinen Kristalle der metastabilen Form 182° sind an der büscheligen Anordnung der leicht gebogenen Kristalle gut erkennbar. Die monokline metastabile Form 186° besitzt spitze Winkel und rhombische Umrisse.

Abb. 2. Bei 183°. Die metastabilen Kristalle 182° sind zum Teil geschmolzen (ein Tropfen ist rechts unten sichtbar), zum Teil haben sie sich in metastabile Kristalle 186° umgewandelt. Die vollzogene Umwandlung ist hier besonders deutlich an der rhombischen Umrißform der gebildeten metastabilen Kristalle 186° erkennbar.

Abb. 3. Vacuumsublimat bei Zimmertemperatur mit allen drei Modifikationen. Die beiden großen, dunklen Kristalle, einer mit rechteckigem Umriß, sind sofort als stabile Form zu erkennen. Sie gehören dem rhombischen Kristallsystem an. Einige metastabile Kristalle 182° treten durch ihre büschelige Anordnung hervor. Auch Kristalle mit rhombischem Umriß (metastabile Kristalle 186°) sind auffindbar.

Abb. 4. Bei 183°. Die metastabile Form 182° hat sich, ohne vorher zu schmelzen, in die metastabile Form 186° umgewandelt. Bei genauerem Vergleich mit Abb. 3 erkennt man, daß einzelne von den büschelig angeordneten Kristallen ihre Form verändert haben, zuweilen sieht man bereits die typischen rhombischen Umrisse der metastabilen Kristalle 186°. Es haben sich jedoch schon wenige stabile Kristalle gebildet. Es sind dies die neu entstandenen nadelförmigen, stengeligen, prismatischen Kristalle.

Abb. 5. Bei 186—187°. Die metastabilen Kristalle 186° sind fast geschmolzen. Man erkennt, daß außer den schon vorher vorhandenen großen, dunklen, stabilen Kristallen (siehe Abb. 4) sich noch weitere stabile Kristalle gebildet haben. Bei weiterem Ansteigen der Temperatur beginnen dann die Schmelztropfen der metastabilen Modifikation zu zerfließen und kommen so mit den stabilen Kristallen in Berührung. Die Folge davon ist, daß in

Abb. 6 bei 193° die stabilen Kristalle auf Kosten der Tropfen stark gewachsen sind, bezw. die Schmelztropfen der metastabilen Kristalle bei Berührung mit einem stabilen Kristall sich in die stabile Modifikation umgewandelt haben.

R. Fischer. Über den Polymorphismus des Phenarsazinchlorids (Adamsits).

Mikroschmelzpunkte der drei Modifikationen des Phenarsazinchlorids.

Serie A.

Abb. 1.
Vacuumsublimat mit beiden metastabilen Formen bei Zimmertemperatur.

Abb. 2.
Dasselbe bei 182°. Die eine metastabile Form geschmolzen oder umgewandelt.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

R. Fischer, Über den Polymorphismus des Phenarsazinchlorids (Adamsits).

Serie B.

Abb. 3.
Vacuumsublimat mit allen drei Modifikationen.

Abb. 4
Bei 182°. Die metastabile Modifikation 182° hat sich umgewandelt.

Abb. 5.
Bei 186° alle metastabilen Kristalle geschmolzen.

Abb. 6.
Bei 193—194° die stabilen Kristalle stark gewachsen.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Some Metallic Salts of Beta-Naphthylamine and its Hydrochloride.

By

E. B. Detwiler[1] and Mary L. Willard.

Contribution from the G. G. Pond Laboratory of Chemistry, The Pennsylvania State College.

(Eingelangt am 21. Juni 1932.)

This investigation was undertaken to determine whether it might be possible to use beta-naphthylamine or its hydrochloride for a qualitative, microchemical reagent for the identification of various metals. The previous work done in this field was primarily for the purpose of studying the effect of certain metallic compounds on different organic bases. The former work is found in the following table:

Compound	Color	Form
$PtCl_4 . 2B$[2]	—	Leaflets
$PtCl_4 . 2B . 2HCl$[2]	—	—
$PtBr_4 . 2$ Bomit[2]	Redish yellow	Prismatic plates
$Pt(SCN)_4 . 2B . 2HSCN$[3]	Yellow	Crystals
$PdCl_2 . 2B$[4]	—	—
$PdCl_2 . 2B . HCl$[4]	Yellow	Leaflets
$PdBr_2 . 2B$[4]	Yellow	—
$PdBr_2 . 2B . HBr$[4]	Dark red	Leaflets

[1] From a thesis submitted to the Faculty of The School of Chemistry and Physics, The Pennsylvania State College, as senior research in partial fulfilment of the requirements for the degree of Bachelor of Science in Chemistry.

[2] C. Liebermann, A, **183**, 266 (1876).

[3] J. Guareschi, C., **1891**, II, 621.

[4] A. Gutbier, Ztschr. anorg. Chem., **47**, 28 (1905).

Compound	Color	Form
$Cu\ Cl_2 . 4\ B$[5]	—	—
$Cu\ SO_4 . 2\ B$[6]	Red	Amorphous
$Cu\ (NO_2)_2 . 2\ B$[9]	Green-brown	Crystalline
$Ag\ NO_3 . 2\ B$[5]	—	Needles
$Ni\ (SCN)_2 . 2\ B$[10]	Yellow-green	Crystalline
$Te\ Br_4 . 2\ B$[11]	Yellow-orange	Amorphous
$Th\ Cl_4 . B$[7]	Gray-white	—
$Tl\ Cl_3 . 3\ B$[8]	Silvery	Leaflets
$Pb\ Cl_4 . B$[7]	Dark green	—
$Zr\ Cl_4 . 2\ B$[7]	Gray-brown	—
$2\ Hg\ Cl_2 . 3\ B$[5]	Yellow	Crystalline
$H_3Fe(CN)_6 . 3\ B . H_2O$	Gray-white	Plates
$H_4Fe(CN)_6 . 4\ B . H_2O$	White	Needles

In the above (B) stands for $C_{10}H_7NH_2$

Two salts that have not been reported were obtained from beta-naphthylamine. When alcoholic solutions of beta-naphthylamine and cadmium nitrate are mixed, beautiful dark brown fern-like crystals are thrown down on evaporation (Figure II). When alcoholic solutions of reagent and copper nitrate are mixed green plates and rods are obtained on evaporation (Figure VIII).

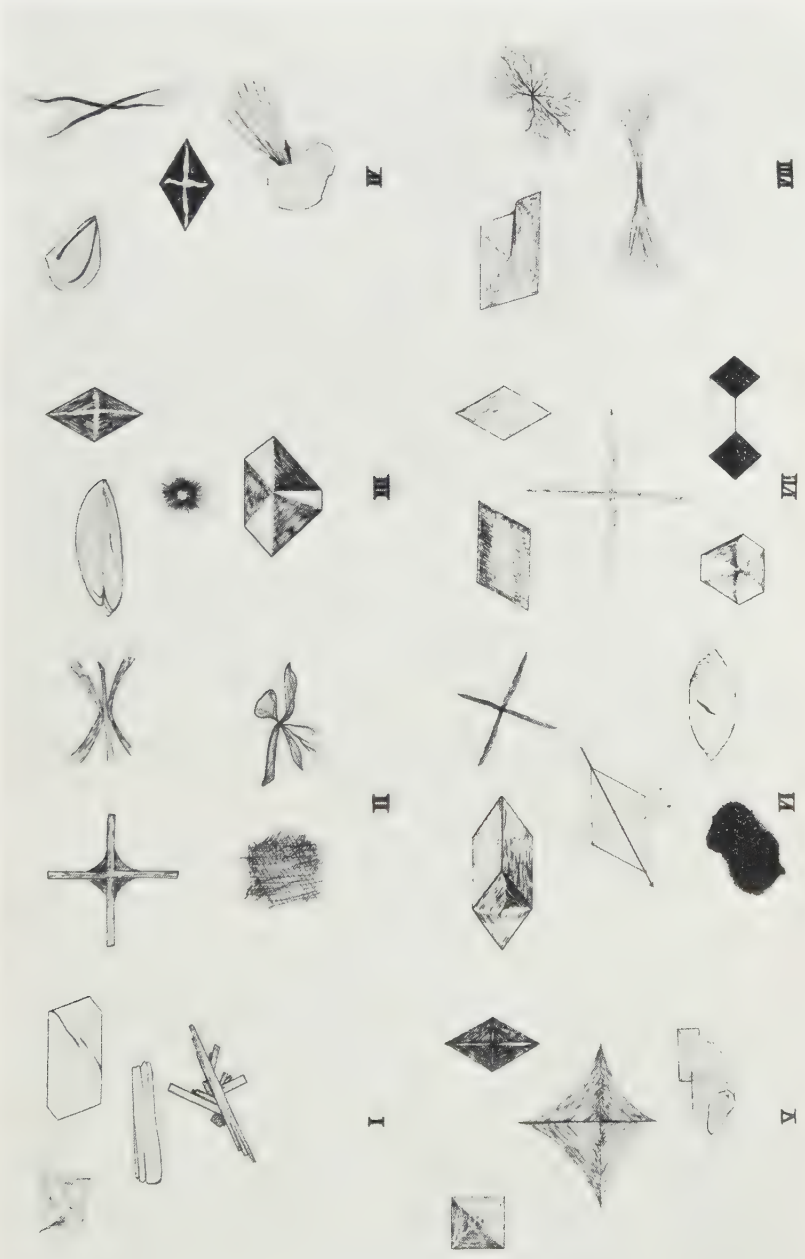
Several methods were tried for the purification of beta-naphthylamine, and finally it was found that purification by sublimation gave the best results.

However beta-naphthylamine was not found to be as satisfactory a reagent as the hydrochloride of beta-naphthylamine.

Three salts were immediately precipitated from aqueous acid solutions by this reagent. Ferric chloride gave with beta-naphthylamine hydrochloride a gray green amorphous precipitate. This precipitate darkened on drying. Palladous chloride under the same

[5] B. Lachowicz, Monatsh. Chem., **10**, 891 (1889).
[6] B. Lachowicz u. F. Bandrowski, Monatsh. Chem., **9**, 516 (1888).
[7] J. M. Matthews, Journ. Amer. Soc., **20**, 836 (1898).
[8] C. Renz, B., **35**, 1114 (1902).
[9] H. J. S. King, Journ. Chem. Soc., London 2597 (1929.)
[10] H. Grossmahn u. B. Schück, Ztschr. anorg. Chem., **50**, 19 (1906).
[11] A. Lowy u. R. F. Dunbrook, Journ. Amer. Chem Soc., **44**, 614—7 (1929).

E. B. Detwiler and Mary L. Willard, Some Metallic Salts of Beta-Naphthylamine and its Hydrochloride.



Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

condition as ferric chloride gave a light brown amorphous precipitate. Lithium chloride gave under the same conditions a milky amorphous precipitate.

Crystalline precipitates were obtained from the hydrochloride of beta-naphthylamine and various metallic salts in acid solution when allowed to evaporate slowly.

Very beauteful, vitrious, dark purple crystals (Figure VI) were formed when solutions of gold chloride and beta-naphthylamine are mixed.

When solution of mercuric chloride is added to acid solution of beta-naphthylamine silvery, mica-like, plates are obtained (Figure V). There are also many spurs of crystals formed.

With platinum chloride in alcoholic solution beta-naphthylamine hydrochloride, yellow rods and needles are obtained (Figure I).

Cream to white rosettes are formed when ammonium chloride solution is added to beta-naphthylamine hydrochloride (Figure III).

Gray dendrites, which are green when wet, are formed when cobalt chloride solution is added to the reagent (Figure VII).

When the reagent and manganese chloride solution are mixed together in acid solution, brown needles and leaflets are formed (Figure IV).

Several other reactions were studied, but none were found that gave characteristic crystals like those already described.

Conclusions.

1. The best method for preparing small amounts of pure beta-naphthylamine is by repeated sublimation.

2. The hydrochloride of beta-naphthylamine is a better reagent for the precipiatiton of metallic salts.

3. Beta-naphthylamine hydrochloride precipitates ferric chloride, palladous chloride, and lithium chloride immediately.

4. Beta-naphthylamine hydrochloride may possibly be used in the detection of gold, mercury (2 valent), platinum, cobalt, manganese, and ammonia.

5. Beta-naphthylamine may possibly be used for the detection of copper and cadmium.

Die Endpunktsbestimmung bei Mikrotitrationen.

Bemerkungen zu den Arbeiten von H. M. Partridge.

Von

Friedrich L. Hahn.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

(Eingelangt am 12. Oktober 1932.)

Vor kurzem hat H. M. Partridge in dieser Zeitschrift drei Arbeiten veröffentlicht, die in verschiedener Hinsicht eine Ergänzung und Richtigstellung erfordern. Die Mitteilung von Partridge und R. A. Smith[1] beschreibt Titrationen von je 5 ccm zirka 0,007 n-H_2SO_4 mit 0,01 n-NaOH unter Zusatz von Bromthymolblau als Indikator. Die Umfärbung der Lösung wird verfolgt, indem das Licht einer konstanten Glühlampe durch geeignete Kontrastfilter und die Analysenlösung auf eine Photozelle geleitet und durch eine Meßblende stets auf solche Intensität gebracht wird, daß die Photozelle gerade eine bestimmte E. M. K. annimmt. (Gegenschaltung einer konstanten E. M. K. mit Nullinstrument.) Trägt man die Reagenszusätze gegen die Blendenstellungen auf, so erhält man S-Kurven, die in ihrem Verlauf angenähert potentiometrisch aufgenommenen Neutralisationskurven entsprechen, allerdings von viel flacherem Gang, als diese unter gleichen Bedingungen haben würden. Die Verfasser setzen am Umschlag 0,01 bis 0,03 ccm an Lauge zu, geben aber den Titrationsendpunkt auf 0,001 ccm genau an, ohne irgendwo mitzuteilen, auf welche Weise sie diese Interpolationsgenauigkeit erreicht haben. Rechnerisch geht es nicht, da die einzelnen Reagenszusätze in der Größe beliebig schwanken, so daß man keine verwertbaren

[1] Mikrochemie, XI, 311 (1932).

Differenzquotienten bilden kann (siehe unten), und graphisch geht es ohne Voreingenommenheit ganz sicher nicht mit dieser Genauigkeit. Selbst wenn man aber die Übereinstimmung der gefundenen Werte: 3,656—3,669—3,662—3,656 ccm gelten lassen will, so beweist sie noch gar nichts für ihre Richtigkeit. Wenn alle Versuchsbedingungen derart konstant gehalten werden, wie es hier geschah, so kann eine vorzügliche Endpunktskonstanz trotz merklicher Abweichung vom wahren Äquivalenzpunkt erreicht werden. Auffällig ist jedenfalls, daß der visuelle Umschlag um 0,1 bis 0,2 ccm vor dem apparativen gefunden wurde; da bekanntlich die Sicherheit einer Titration von Schwefelsäure mit Natronlauge mit 0,01 n-Lösung und einem Endvolumen von nicht ganz 10 ccm bei visueller Ermittlung des Umschlags weit besser ist als $\pm$ 0,1 ccm, muß dies recht bedenklich für die Zuverlässigkeit des apparativ ermittelten Umschlags stimmen[2].

In einer zweiten Arbeit behandeln H. A. Partridge und J. A. C. Bowles[3] die acidimetrische Bestimmung von Nitrophenolen (genauer: von zwei Nitrophenolen, p-Nitrophenol und Pikrinsäure) an der Glaselektrode; Potentialmessung durch Kompensation nach Poggendorff mit einem Röhrenvoltmeter als Nullinstrument. Zunächst ist zu bemerken: Diese Substanzen können mühelos an einem blanken Platindraht ohne Zusatz von Chinhydron und mit einem guten Zeigergalvanometer als Nullinstrument gemessen werden; warum das Verfahren in dieser Weise kompliziert wurde, ist nicht ersichtlich. Ferner aber ist ganz unbegreiflich, wie die Verfasser von ihren Meßzahlen zu den angegebenen Endpunktswerten kommen. Belege hierfür (Tabelle, S. 266):

Spalte 1 und 3 geben die zusammengehörigen Volumen- und Potentialwerte in der von Partridge und Bowles gemessenen Reihenfolge, 2 und 4 die zugehörigen Differenzen; Differenzquotienten zu bilden wäre sinnlos, da die einzelnen Reagenszusätze von zu ungleicher Größe sind[4]. Man sieht aber: Die drei gleichen

[2] Irgendwelche Zahlen, aus denen die wahre Äquivalenz der verwendeten Lösungen hervorginge, etwa eine potentiometrische Vergleichung, die sich mit wesentlich höherer Genauigkeit durchführen läßt, sind nicht gegeben.

[3] Mikrochemie, **XI**, 326 (1932).

[4] Daß dies unzulässig ist, ergibt eine vor langem von mir in Gemeinschaft

Titrationen von p-Nitrophenol. Nr. 1 (S. 331).

1	2	3	4	5	6	7	8	9
v = ccm NaOH	Δ v	ε Millivolt	$\Delta\varepsilon$	v = ccm NaOH	Δ v	ε Millivolt	$\Delta\varepsilon$	$\Delta\varepsilon/\Delta$ v
4,875		433,3		4,805		426,2		
	0,025		5,7		0,070		7,1	101
4,900		439,0		4,875		433,3		
	0,025		6,7		0,075		20,1	268
4,925		445,7		4,950		453,4		
	0,025		7,7		0,075		9,4	125
4,950		453,4		5,025		462,8		
	0,045		5,1					
4,995		458,5						

Reagenszusätze von 0,025 ccm verursachen anwachsende Potentialänderungen, während dann fast doppelt so großer Reagenszusatz eine wesentlich kleinere Potentialänderung hervorruft. Man kann also sicher schließen, daß der Umschlag ganz in der Nähe von 4,925 ccm zu suchen sein wird, nach diesem Teil des Potentialganges ein wenig darüber. Sieht man nun die Maßpunkte darauf durch, ob nicht etwa vier von ihnen wenigstens einigermaßen äquidistant nach dem Volumen liegen, so kann man die in den Spalten 5 und 6 angeführten herausgreifen. Hier ist es mit guter Annäherung erlaubt, die in Spalte 9 gegebenen Differenzquotienten, geradeso als ob es sich um Potentialschritte nach gleichen Reagenszusätzen handelte, zur Interpolation zu verwenden[5]; sie ergibt den Endpunkt bei 4,922 ccm, also ein wenig unter 4,925 ccm. Ganz genau ist die Endpunktsbestimmung nicht durchführbar, weil die Messung eben unzweckmäßig angelegt ist; es kann aber kein Zweifel bestehen, daß der Endpunkt in unmittelbarer Nähe von 4,925 ccm zu suchen ist. Davon ist der Anfangsstand der Bürette mit 0,010 ccm abzuziehen; dies ergibt einen Laugenverbrauch von 4,915 ccm, während die Verfasser 4,870 ccm angeben. Bei den anderen beiden Bestimmungen findet man entsprechend 5,055 und

mit M. Frommer veröffentlichte Berechnung; Ztschr. physikal. Chem., **127**, 1 (1927), S. 10.

[5] Fr. L. Hahn, M. Frommer und R. Schulze, Ztschr. physikal. Chem., **133**, 390 (1928), S. 395.

4,860 ccm (statt 4,900 und 4,912)[6]. Man findet dann 104% des theoretischen Laugenverbrauches im Mittel, statt der angegebenen 102,8%. Was für eine Verunreinigung in dem p-Nitrophenol enthalten sein soll, die sauer war, ein niedrigeres Äquivalentgewicht und einen höheren Gehalt an Stickstoff aufwies, und die sich durch Behandeln mit Knochenkohle und zweimaliges Umkristallisieren nicht völlig beseitigen ließ (S. 336: der Titrationswert ging nur auf 101,7%), das ist wirklich nicht einzusehen; wahrscheinlicher ist schon die Annahme, daß die Titration unzuverlässig war. Fast noch sonderbarer mutet die Endpunktsbestimmung bei der Pikrinsäure an, weil hier infolge des sehr steilen Potentialganges die Interpolation noch sicherer ist. Zufällig findet sich hier auch eine Bestimmung mit drei ganz gleichen Reagenszusätzen am Endpunkt; sie sei hier angeführt.

Titration von Pikrinsäure. Nr. 2 (S. 335).

v = ccm NaOH	Δv	ε Millivolt	$\Delta \varepsilon$	Auswertung[7].
2,805		231,2		
	0,035		78,8	$q = 78{,}8 : 31{,}3 = 2{,}52$
2,840		310,0		$\rho = 0{,}16$
	0,035		101,7	$v_u = 2{,}840 + 0{,}16 \cdot 0{,}035$
2,875		411,7		$= 2{,}846$ ccm
	0,035		31,3	
2,910		443,0		

Der Endpunkt ergibt sich hier mit unbedingter Sicherheit zu 2,846 ccm oder, wenn man die rechnerische Genauigkeit nicht übertreiben und die letzte Stelle nur mit 0 oder 5 geben will, zu

[6] Wählt man andere geeignete Maßpunkte für die Interpolation, so erhält man wieder andere, und zwar noch höhere Endwerte, was daran liegt, daß der Maßpunkt 4,805 ccm, 426,2 Millivolt, wie man schon an den Kurven auf S. 333 sieht, merklich aus dem Kurvenzug fällt. Trägt man gar die Punkte in einem Maßstab auf, der ein Ablesen auf 0,005 ccm gestatten würde, dann sieht man, daß von einem glatten Kurvenzug überhaupt keine Rede sein kann. Hier etwa den Endpunkt graphisch mit dieser Genauigkeit festlegen zu wollen, wäre hoffnungslos.

[7] Nach Ztschr. physikal. Chem., **127**, 13 (1927) oder Ztschr. analyt. Chem., **87**, 265 (1931).

2,84$_5$ ccm, während die Verfasser 2,857 geben; wie dieser Wert gewonnen ist, dafür fehlt jede Andeutung.

In der dritten Arbeit[8] ist ein Röhrenvoltmeter beschrieben. Hierzu ist zu sagen: Die Schaltung des Verfassers auf S. 346 unterscheidet sich von der gewöhnlichen Schaltung (auf S. 340) im wesentlichen dadurch, daß die Heizbatterie zugleich den Kompensationsstrom liefert; dieses Mittel zur Erzielung einer guten Nullpunktskonstanz ist schon mehrfach, zuerst von Berl, Herbert und Wahlig[9], in durchaus analogen Schaltungen angewandt worden.

[8] H. M. Partridge, Mikrochemie, **XI**, 337 (1932).
[9] Chem. Fabrik, **3**, 445; 458 (1930).

Bemerkung zu den Veröffentlichungen von Herrn Max Haitinger (Wien) über „Ein lichtstarkes Fluoreszenzmikroskop".

Von

Erich Tiede.

(Berlin).

Die in den Abhandlungen von Haitinger[1] beschriebenen Ultraviolett-Eisenbogenlampen in Kombination mit einer ultraviolettdurchlässigen Sammellinse und einem Schwarzglasfilter sind von mir gemeinsam mit Frieda Goldschmidt bereits in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, **62**, 758 (1929)[2], in allen Einzelheiten, z. B. den kurzen Metall-Elektroden, der Rippenkühlung usw., vorherbeschrieben worden, woran auch durch die längst bekannte zusätzliche Verwendung eines Kupfersulfatfilters und die besondere Formierung der Elektroden zur besseren Zündung nichts geändert werden kann.

Der Firma C. Reichert in Wien, der in den Haitinger'schen Veröffentlichungen Dank für Mitarbeit an den Konstruktionen ausgesprochen wird, haben meine Arbeiten, besonders auch meine diesbezügliche Patentanmeldung (jetzt D. R. P. 478.646), ein Jahr vor den Haitinger'schen Arbeiten zur Prüfung monatelang vorgelegen.

[1] Mikrochemie, **IX**, 220 u. 430 (1931).

[2] „Über die Phosphorescenz von Berylliumsulfid und über eine lumineszenzanalytische Anordnung besonders für lichtschwache Präparate."

Erwiderung auf die vorstehenden Bemerkungen des Herrn Erich Tiede.

Von

Max Haitinger.

Die von Herrn Erich Tiede angeführte Publikation ist mir allerdings seinerzeit entgangen, vielleicht deshalb, weil aus dem Titel der Arbeit kein direkter Zusammenhang mit der Fluoreszenz, für die ich mich allein interessiert habe, zu erkennen war. Allerdings hätte auch die Kenntnis dieser Arbeit mich nicht abhalten können, meine Studien über Fluoreszenz-Mikroskopie zu veröffentlichen: ich hätte nur pflichtgemäß die Tiede'sche Abhandlung zitiert, was ich übrigens inzwischen in einem Sammelreferat getan habe[1].

Herr Tiede hat die Metall-Elektrodenlampe für makroskopische Zwecke verwendet, von mir wurde sie für die mikroskopische Beobachtung von Fluoreszenzerscheinungen benutzt. Neues hat damit keiner von uns geschaffen, sondern nur Altes, längst Bekanntes für seine Zwecke ausgenützt.

Die Eisenlampe selbst ist seit Dezennien aus den spektralanalytischen Arbeiten von F. Exner und E. Haschek[2] bekannt, die Rippenkühler sind nichts Neues und sowohl das Schwarzglas- als auch das Kupfersulfatfilter sind ebenso wie die Konzentration des ultravioletten Lichtes durch geeignete Linsen längst verwendete Hilfsmittel bei fluorenszenzanalytischen Arbeiten. Es ist mir daher selbstverständlich nicht eingefallen, für die Verwendung der bekannten Eisenlampe zu anderen Zwecken irgendwelche Schutzrechte in Anspruch zu nehmen. Nur die besondere Formierung der Eisenelektroden ist etwas Neues. Aller-

[1] Mikrochemie, XI, 429 (1932).

[2] F. Exner und E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck, Leipzig-Wien, 1902.

dings wird gerade dadurch das ruhige Brennen und das sichere Zünden nach dem Erlöschen durch bloße Berührung der Elektroden ohne Anwendung eines Behelfes gewährleistet. Dadurch ist es möglich, jenen geregelten Strahlengang zu erzielen, der für die Mikroskopie unerläßlich ist, und ihn auch nach dem Wiederzünden zu erhalten.

Bei der TIEDE-Lampe ist dies ausgeschlossen. Ein zufälliges Erlöschen des Lichtbogens erfordert eine Zündung mit einer Elektrodenkohle, was erst nach Abnehmen der das Filter tragenden Kappe möglich ist und ein neues Einstellen des Mikroskops notwendig macht. Auch brennt die TIEDE-Lampe nach den eigenen Angaben ihres Autors nur etwa eine halbe Stunde und bedarf bei längerer Brenndauer einer Wasserkühlung, was eine weitere Komplikation bedeutet. Meine Lampe brennt viele Stunden lang ohne eine solche Wasserkammer, bezw. ohne irgendeine Nachregulierung, und kann beim zufälligen Erlöschen sofort wieder gezündet werden.

Schon aus diesem Grunde ist die TIEDE'sche Kombination als Lichtquelle für das Fluoreszenz-Mikroskop ungeeignet. Photographische Aufnahmen für Dreifarbendruck erfordern bei sehr lichtschwachen Präparaten mitunter eine Gesamtexpositionszeit von einer bis zwei Stunden, während welcher der Lichtbogen ruhig und kontinuierlich brennen muß, was im Gegensatz zur TIEDE-Lampe meine Lampe ohne weiteres leistet.

Die Firma C. Reichert, Wien, der ich gelegentlich von meinen Versuchen mit der Eisenlampe Mitteilung machte, hat sich diesen gegenüber anfangs recht skeptisch verhalten, ihnen aber später großes Interesse entgegengebracht und mich mit optischen Instrumenten sowie bei der Ausführung der mikrophotographischen Aufnahmen unterstützt, und dafür gebührt ihr der Dank.

Die Lampe ist vollkommen selbständig, nur unterstützt durch die reichen Erfahrungen Professor HASCHEK's auf diesem Gebiete, die dieser mir voll und ganz zur Verfügung stellte, im II. Physikalischen Institut der Universität Wien und unbeeinflußt von der Firma Reichert hergestellt worden.

Bücherschau.

Allgemeine Chemie der Enzyme. Von Dr. J. B. S. Haldane und Dr. Kurt G. Stern. Band XVIII der wissenschaftlichen Forschungsberichte (Naturwissenschaftliche Reihe). Dresden-Leipzig 1932. Verlag Steinkopff.

Im Geleitwort bezeichnet L. Michaelis die englische Originalausgabe von Haldane als voll von Gedanken, sachlichem Material und als Quelle der Anregung. Diese Vorzüge hat auch die Übersetzung voll beibehalten, die außerdem durch Ergänzungen und Berichtigung der neuesten Literatur — im ganzen sind 989 Arbeiten zitiert — von K. G. Stern in gewissenhaftester und vollständigster Weise dem neuesten Stand der Forschung angepaßt wurde. — Alle Probleme, seien sie gelöst oder ungelöst, sind, was besonders bei der Fülle und Schwierigkeit des Materials einerseits, dem Raum des Buches (367 Seiten) anderseits, besonders hervorgehoben werden muß, auf das klarste dargestellt.

Die Referierung des Buches in dieser Zeitschrift möchte das Interesse des Mikrochemikers, der vor allem dank seiner Methodik ein wertvoller Helfer des Fermentforschers sein kann, für das eminent wichtige und interessante Gebiet der Enzyme wecken. Außerdem wird jeder Chemiker in dem Werk wegen dessen klarer und prägnanter Darstellungsweise eine ausgezeichnete Einführung und Orientierung über die vorliegenden Probleme finden. F. Wessely.

Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse zum Gebrauch beim Unterricht in chemischen Laboratorien. Von Dr. L. Medicus, weil. Universitätsprofessor. 22. und 23. verbesserte Auflage, bearbeitet von Dr. K. Richter. Mit 3 Abbildungen im Text. Dresden und Leipzig. Steinkopff 1931. IX, 135 S. 8°. Preis 5 RM.

Die Tatsache, daß die neubearbeitete Qalitative Analyse von L. Medicus bereits eine Neuauflage erfordert, spricht für die weite Verbreitung, welche das vorliegende Buch gefunden hat; daß dies mit Recht der Fall ist, zeigt sein Inhalt, der in knapper Form die wichtigsten Tatsachen der anorganischen qualitativen Analyse zusammenfaßt. Die wichtigsten Reaktionen der Kationen und Anionen sind auf etwa 50 Seiten in klarer und übersichtlicher Weise angeführt und eine praktische Ausführung durch genaue Angabe der Arbeitsbedingungen erleichtert. Ungefähr gleichen Umfang nimmt die Darstellung des systematischen qualitativen Analysenganges ein, wobei auch die verschiedenen Aufschlußverfahren berücksichtigt werden. In einem Anhang wird das Verhalten von Verbindungen einiger seltener Elemente angeführt, sowie Übungsbeispiele für die Analyse natürlich vorkommender mineralischer Produkte. Das Buch kann als Einführung für analytische Laboratoriumsübungen bestens empfohlen werden.

F. Feigl.

Kurze Anleitung zur technisch-chemischen Analyse. Mit Übungsbeispielen zum Gebrauche beim Unterricht in chemischen Laboratorien. Begründet von Prof. Dr. L. MEDICUS. Dritte, vollständig umgearbeitete Auflage von Dr. H. TÖPELMANN, Assistent am physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig. (Band IV der „Einleitung in die chemische Analyse von L. MEDICUS".) VIII, 172 Seiten. Mit 23 Abbildungen. Dresden 1931. Theodor Steinkopff. Karton. 6 RM.

Das bekannte Werk von L. MEDICUS hat viele Jahre als Unterrichtsbehelf und als Leitfaden für praktische Anwendungen in Fabrikslaboratorien sich großer Verbreitung erfreuen dürfen. Da die letzte Auflage 1906 erschienen ist, war eine Neuauflage erforderlich, welche sowohl das zu behandelnde Material als auch die didaktische Darstellung des Stoffes zu berücksichtigen hatte. Diese Aufgabe hat TÖPELMANN in ausgezeichneter Weise gelöst. Trotz des bescheidenen Umfanges des Buches sind neue Abschnitte über Probenahme, Schmiermittel, Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennung und quantitative Bestimmungen nach L. W. WINKLER aufgenommen und zahlreiche andere Methoden ergänzt und erweitert worden, wobei auf moderne Arbeiten weitgehend Rücksicht genommen ist. Sehr wertvoll erscheinen hierbei zahlreiche Literaturangaben, welche die Auffindung und Einsicht einschlägiger Originalarbeiten erleichtern. Mit großem Geschick und Sachkenntnis hat der Verfasser die physikalischen und chemischen Grundlagen der einzelnen Methoden dargestellt und an vielen Stellen das zu untersuchende Material und die Bedeutung der Analyse treffend charakterisiert; indem dadurch das Prinzipielle und Methodische klar herausgearbeitet ist, erhält das Werk nicht nur als Anleitung für die praktische Durchführung von analytischen Untersuchungen, sondern auch als moderner Unterrichtsbehelf besonderen Wert. Mit vollem Recht bemerkt daher Prof. Dr. W. BÖTTGER in einem Vorwort zu dem Buche, daß dieses in der Neufassung wieder auf längere Zeit die Aufgabe erfolgreich wird erfüllen können, die der Schöpfer der „Anleitung" im Auge gehabt hat.

F. FEIGL.

Atlas zum Gebrauche bei der mikrochemischen Analyse. Von A. C. HUYSSE. Mit 31 chromlitographierten Tafeln. 2. Aufl. Buchhandlung und Druckerei vorm. E. J. Brill A. G. Leiden 1932. Preis fl. 9·50.

Der vorliegende Atlas kommt dem zweifellos verbreiteten Bedürfnis entgegen, für mikrochemische Kristallfällungen naturgetreue Abbildungen zu besitzen, um bei der Ausführung solcher Nachweise eine Vergleichsmöglichkeit zu haben; er stellt daher eine sehr begrüßenswerte Ergänzung zu den bekannten Lehrbüchern und Behelfen der Mikrochemie dar, welche das Hauptgewicht auf die Beschreibung von charakteristischen Kristallfällungen legen und Abbildungen, wenn überhaupt, nur einen beschränkten Raum zuweisen können. Die in dem Atlas aufgenommenen 31 Tafeln mit insgesamt 186 Abbildungen sind mit großer Sorgfalt ausgeführt und nehmen auf die Verschiedenheit des Kristallhabitus von Fällungen Bezug; für jede Abbildung ist in der jeweiligen Beschreibung auch die entsprechende Vergrößerung angegeben. Die Abbildungen betreffen typische Kristallfällungen von Metallen und Metallsäuren, lediglich drei Tafeln zeigen Kristallfällungen organischer Säuren. Im Texte zu den Abbildungen finden sich einige sprachliche Entgleisungen, die

zwar nicht sinnstörend wirken, aber bei einer Neuauflage beseitigt werden sollten. Das Buch wird in jedem Laboratorium, in dem mikrochemisch gearbeitet wird, eine gute Aufnahme finden. F. Feigl.

Jahrbuch der organischen Chemie. XVIII. Jahrgang: Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1931. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. (Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien, 1932.) Preis brosch S 54·—, geb. S 58·50.

Mit dem heuer erschienenen Band des Jahrbuches der organischen Chemie vollendet diese Sammlung das 25. Jahr ihres Bestandes. Es erübrigt sich, auf den großen Nutzen hinzuweisen, welches die Herausgabe dieses bekannten Werkes für den Chemiker hat; ermöglicht es doch, bei der enormen Fülle von Veröffentlichungen auf organisch-chemischem Gebiete, die im Laufe eines Jahres erzielten Ergebnisse und Fortschritte in ihrem Zusammenhange zu verfolgen. Die umfangreiche Wiedergabe und übersichtliche Gruppierung des Stoffes macht dieses Buch sowohl für den wissenschaftlich als auch technisch arbeitenden Chemiker überaus wertvoll. In der bisher beibehaltenen Einteilung des Buches findet die große Entwicklung, welche die physiologische Chemie im letzten Jahrzehnt genommen hat, immer weitergehende Berücksichtigung. Der Jahrgang XVIII mit einem Umfang von 345 Seiten widmet der eingehenden Behandlung der Forschungsergebnisse über Eiweiß, Sterine, Gallensäuren, Vitamine, Hormone und Enzyme beinahe 30 Seiten. Die Untersuchungen auf dem Gebiete der organisch-analytischen Methoden, welche im allgemeinen Teil des Buches besprochen werden, ermöglichen es dem Analytiker, sich rasch über den jeweiligen Stand der makro- und mikroanalytischen Arbeitsmethodik zu orientieren. A. Friedrich.

Lehrbuch der Pharmakognosie für Pharmazeuten. Von Dr. med et Mr. Pharm. Richard Wasicky, o. ö. Professor der Pharmakognosie an der Universität Wien. (Verlagsbuchhandlung Carl Fromme G. m. b. H., Wien und Leipzig.) Preis brosch. S 70·—, geb. S 73·—.

Wasicky's Lehrbuch der Physiopharmakognosie, dessen zweiter Teil jetzt dem im Jahre 1929 erschienenen ersten Teil gefolgt ist, ist eine in Titel und Inhalt originelle, durch die Reichhaltigkeit und die Behandlungsweise des Stoffes hochbedeutende Leistung.

Unter Physiopharmakognosie versteht der Verfasser einen Teil der Pharmakognosie, deren anderer Teil für ihn die pharmazeutische Chemie ist. Während er letzteren definiert als die Lehre von den Arzneimitteln, soweit sie chemische Individuen sind, ist ihm die Physiopharmakognosie die Lehre von den der Natur noch näherstehenden Arzneimitteln. Der Verfasser erhält damit einen Rahmen, der es ihm erlaubt, alle wichtigen Arzneimittel abzuhandeln, gleichgültig, ob sie dem Pflanzen- oder Tierreich entstammen. Es ist gerade eine der Eigenheiten des Buches und eines der vielen Verdienste Wasicky's, die tierischen Drogen in ihrer großen Bedeutung für die Pharmakognosie nach modernen Gesichtspunkten hervorgehoben und in ausgezeichneter Weise beschrieben zu haben. Sie reihen sich zwanglos zusammen mit den pflanzlichen Drogen in das therapeutische System ein, nach dem der gesamte Stoff angeordnet ist. In der

weiteren Einteilung ist die chemische Zusammensetzung berücksichtigt, die dann neben den anderen Eigenschaften der Drogen in ihrer Beschreibung als die Grundlage ihrer therapeutischen Anwendung eingehend behandelt wird. Hier kommt in zahlreichen Angaben auch die Mikrochemie zu ihrem Recht, die ja durch ihre Verfahren des Lokalisationsnachweises und der mikrochemischen Charakterisierung der Drogen eine Hilfswissenschaft der Pharmakognosie geworden ist, zu deren Ausbau der Verfasser und seine Mitarbeiter wichtige Beiträge geliefert haben. So ist dem Verfasser ein Werk gelungen, das nach Eigenart der Anordnung und des Inhaltes in der gesamten pharmakognostischen Literatur einzigartig ist und in dem nicht nur der Studierende, sondern auch der Fachmann reichliche Belehrung zu finden vermag. L. Rosenthaler.

Elementare Einführung in die Wellenmechanik. Von Dr. Karl K. Darrow. Übersetzt von Dr. E. Rabinowitsch. Mit einem Vorwort von E. Schrödinger. Verlag S. Hirzel, 1929, 102 S., 3 Abbildungen, Kartoniert RM 6·—.

Die Wellenmechanik hat der Atomphysik neue Impulse erteilt, hat neue Erkenntnisse und Entdeckungen vorbereitet und verspricht namentlich, neue Einblicke in den Aufbau des periodischen Systems und in den Mechanismus der Valenzen zu gewähren. Diese großen Leistungen rufen das Bedürfnis nach einer einführenden Darstellung wach, die auch dem Chemiker — sofern er über einen gewissen Grad mathematischer Vorbildung verfügt — eine Orientierung über das begrifflich sehr schwere Gebiet gewährt, und die bewirkt, daß ihm die einschlägige Literatur nicht mehr so völlig als „spanisches Dorf" erscheint, wie dies bei der sprunghaften Entwicklung der theoretischen Physik gegenwärtig leider häufig der Fall sein muß.

Eine diesem Zwecke entsprechende Darstellung ist das vorzügliche Buch des bekannten amerikanischen Physikers Darrow. Der Verfasser gehört dem Staff der Bell Laboratorie an, jener großen Forschungslaboratorien, in denen vor wenigen Jahren durch Germer und Davisson das berühmte experimentum crucis der Wellenmechanik, die Erzeugung von Interferenzen an Elektronenstrahlen zum erstenmal ausgeführt worden ist. Darrow ist ständiger Mitarbeiter des Bell System Journal und hat in dieser Zeitschrift eine laufende Artikelserie über Contemporary Physics erscheinen lassen, die nachher in Buchform herausgegeben worden ist. Hier liegt nun ein neues Werk des durch die Verständlichkeit seiner Darstellung bekannten Autors vor, das den gegenwärtig aktuellsten und wichtigsten Zweig der theoretischen Physik zum Gegenstande hat. Der Verfasser führt nach einer kurzen Einleitung über die ursprüngliche Bohr'sche Theorie die Schrödinger-Gleichung in ihrer einfachsten, nichtrelativistischen Form ein und erläutert anschließend die mathematische Methode der Aufsuchung von Eigenwerten der Wellengleichung an einigen der klassischen Akustik entnommenen Randwertproblemen. Die breite Behandlung dieser durchwegs auf klassischem Boden stehenden Beispiele erleichtert wesentlich das Verständnis der folgenden Kapitel, in denen die Anwendung der Wellenmechanik auf die wichtigsten Einkörperprobleme der Atommechanik, nämlich harmonischer Oszillator, Wasserstoffatom, Stakeffekt, Rotator und freies Elektron, behandelt wird. Hieran schließt sich ein Kapitel über die Deutung der Wellenfunktion durch Schrödinger und

über die statistische Umdeutung der Wellenmechanik. Im letzten Kapitel werden Mehrelektronensysteme behandelt, wobei die insbesondere für die Chemie sehr bedeutungsvoll gewordenen Fragen der symmetrischen und antisymmetrischen Eigenfunktionen, die neue Fassung des PAULI-Prinzips und die wellenmechanische Deutung der homöopolaren Valenzzahlen behandelt werden.

Die ganze Darstellung zeichnet sich, wie schon SCHRÖDINGER in seinem Vorwort hervorhebt, durch eine erfreuliche „Ungelehrtheit" aus und kann deswegen als erste Einführung in das an sich sehr verwickelte Gebiet wärmstens empfohlen werden. THIRRING.

Stereochemie. Von K. FREUDENBERG. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse, Grundlagen und Probleme in Einzeldarstellungen von H. BROCKMANN, A. DADIEU, FR. EBEL, K. FREUDENBERG, STEFAN GOLDSCHMIDT, VICTOR MORITZ GOLDSCHMIDT, RICHARD KUHN, WERNER KUHN, H. MARK, R. MECKE, J. MEISENHEIMER, P. PFEIFFER, TH. WAGNER-JAUREGG, A. WASSERMANN, K. L. WOLF und K. ZIEGLER. Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1932. 1. und 2. Lieferung (je 160 Seiten) à S 27·— = Mk. 18·—.

Eine umfassende Darstellung der Stereochemie, die in den letzten Jahren eine so außerordentlich rasche und mannigfaltige Entwicklung genommen und auf viele andere Teilgebiete der Chemie anregend gewirkt hat, wurde bisher schmerzlich vermißt. Der jetzige Stand stereochemischen Wissens wurde durch rein chemische, physikalisch-chemische und rein physikalische Untersuchungen erzielt, so daß der Überblick über die Originalliteratur sehr schwierig geworden ist. Die letzte handbuchmäßige Darstellung der Stereochemie, die aus dem Jahre 1904 stammt und daher bereits vielfach veraltet ist, war eine Einzelleistung des großen chemischen Polyhistors ALFRED WERNER; heute kann diese Aufgabe nur mehr durch ein Sammelwerk befriedigend gelöst werden. Die Fachwelt ist daher K. FREUDENBERG zu großem Dank dafür verpflichtet, daß er sich der schwierigen und verantwortungsvollen Aufgabe unterzogen hat, die Herausgabe eines solchen Sammelwerkes zu unternehmen. Wie das vorläufige Inhaltsverzeichnis zeigt, ist es ihm gelungen, für die Darstellung der einzelnen Teilgebiete hervorragende Fachgenossen zu gewinnen, die zum größten Teil selbst am Ausbau der von ihnen dargestellten Teilgebiete in hervorragendem Maß beteiligt waren.

Bisher sind zwei Lieferungen dieses Werkes erschienen; in denselben werden verschiedene physikalische Methoden behandelt, welche für die stereochemische Forschung erforderlich sind. Am Beginn der betreffenden Abschnitte findet sich stets eine Darstellung der theoretischen Grundlagen sowie der experimentellen Methodik, so daß die anschließend ausführlich behandelten stereochemischen Folgerungen mit wirklichem Verständnis studiert werden können. In mehreren Fällen ist hier zum erstenmal eine für die Chemiker geeignete Darstellung des betreffenden Gebietes gegeben worden.

Im ersten Abschnitt behandelt H. MARK „Die Grundlagen der röntgenographischen Kristalluntersuchung". In besonders klarer Weise gibt MARK einen Überblick über die experimentellen Methoden der Kristallstrukturanalyse (LAUE-Verfahren, DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen) und über die Auswertungsmöglichkeit der experimentellen Daten zur Strukturbestimmung der kristallinen Körper.

Die in diesem Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse bilden die Voraussetzung für das Verständnis der beiden folgenden Abhandlungen: „Kristallographie und Stereochemie anorganischer Verbindungen" von V. M. GOLDSCHMIDT und „Ergebnisse der interferometrischen Untersuchung der Molekülgestalt" von H. MARK. Aus der Darstellung GOLDSCHMIDT's erfahren wir die derzeitigen, bereits weitgehend geklärten Anschauungen über den Feinbau der anorganischen Materie, die zum großen Teil den Ergebnissen der Arbeiten dieses Autors zu verdanken sind. Es werden zunächst die für den Chemiker besonders wichtigen Teile der Kristallgeometrie behandelt, sodann die Größenverhältnisse und Polarisationserscheinungen der Kristallbausteine und schließlich an einigen Stoffgruppen die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Atomeigenschaften und Kristallbau erörtert. Das Kapitel „Bau der Silikate" zeigt, wie interessante Resultate auf diesem Gebiet erzielt worden sind; hat doch gerade die Frage nach der Konstitution und Systematik der Silikate der klassischen Chemie unüberwindliche Schwierigkeiten bereitet, die nun durch die neuen kristallchemischen Untersuchungen weitgehend aufgeklärt sind. Aus dem reichhaltigen Inhalt des folgenden MARK'schen Abschnittes über „Interferometrische Untersuchung der Molekülgestalt" sei besonders die Beschreibung der Ergebnisse der interferometrischen Untersuchung einfacher Methanderivate im gasförmigen Zustand hervorgehoben (röntgenographische Gasaufnahmen nach DEBYE und Elektronenbeugung nach MARK und WIERL), die im allgemeinen eine Bestätigung der VAN'T HOFF'schen Tetraedertheorie darstellen. Besonders wichtige Resultate wurden mit der röntgenographischen Methode bei der Konstitutionsermittlung der natürlichen hochpolymeren Substanzen (Zellulose, Kautschuk, Seidenfibroin) erzielt.

Mit einer andersartigen Gedankenrichtung sowie Arbeitsmethodik stereochemischer Forschung werden wir in den beiden folgenden Abhandlungen vertraut gemacht: „Bandenspektren und Stereochemie" von R. MECKE und „Ramaneffekt und Stereochemie" von A. DADIEU. Die spektroskopische Methode ist dank ihrer hohen Empfindlichkeit wesensverwandt mit der mikrochemischen Analyse, was MECKE auch mit Recht betont. Die Spektroskopie ermöglicht ein besonders tiefes Eindringen in den Feinbau der Materie, doch konnten bisher infolge der schwierigen experimentellen Methodik und der erforderlichen langwierigen, rechnerischen Auswertung nur wenige Molekülarten untersucht werden. Hingegen geht aus dem von DADIEU bearbeiteten Abschnitt hervor, daß dank der relativ einfachen Untersuchungsmethodik und der leichten Lesbarkeit der Ramanspektren bereits in drei Jahren, insbesondere durch die emsige Arbeit der Grazer Schule (KOHLRAUSCH, DADIEU) ein großes Tatsachenmaterial gesammelt werden konnte. Als stereochemisch sehr wichtige Ergebnisse der Ramanspektroskopie seien hier hervorgehoben: Die theoretische Berechnung von Molekülmodellen (Schluß auf eine gewisse Unsymmetrie des regulären Kohlenstoff-Tetraeders) und die Unterscheidungsmöglichkeit zwischen cis-trans isomeren Äthylenderivaten.

Als außerordentlich fruchtbare Methode zur Lösung stereochemischer Fragen hat sich die Messung des Dipolmoments erwiesen. Diesem Gebiete haben in dem vorliegenden Sammelwerk K. L. WOLF und O. FUCHS eine eingehende Darstellung gewidmet. Aus der Fülle der hier behandelten Probleme, deren Bearbeitung zum

Teil sich noch in vollem Fluß befindet, seien nur die folgenden erwähnt: Die Frage, ob die einfachsten Methanderivate reguläre oder verzerrte Tetraeder darstellen? Gegenseitige Beeinflussung der ortho-Substituenten von Benzolderivaten, Konfigurationsbestimmung von Cis-trans Isomeren, Valenzwinkel von Alkoholen, Äthern, Aminen und einfachen Benzolderivaten und etwa noch das Prinzip der freien Drehbarkeit (der einfachen C-C-Bindung). Als sehr nützlich werden sich die diesem Abschnitt beigefügten Tabellen erweisen, in denen die Dipolmomente sämtlicher bis Mitte 1931 gemessener Substanzen samt den dazugehörigen Literaturstellen angegeben sind.

Am Schlusse der zweiten Lieferung findet sich eine Abhandlung von H. MARK, „Die quantemechanische Deutung gesichteter Valenzen"; hier werden stereochemische Tatsachen mit den neuesten Ergebnissen auf dem Gebiete der Atomforschung in Verbindung gebracht.

Aus diesen beiden Lieferungen erhält der Leser nicht nur eine gründliche Kenntnis des Tatsachenmaterials, er erfährt auch viele noch der Lösung harrende Probleme und erhält so auch Anregung zu eigenen Forschungsarbeiten. Es war ein glücklicher Gedanke des Verlages Deuticke, dieses Werk in Lieferungen erscheinen zu lassen; es ist daher zu hoffen, daß dasselbe trotz der jetzigen Wirtschaftskrise die Verbreitung finden wird, welche dem hohen Werte und der großen Bedeutung dieses einzigartigen Werkes entspricht. A. BONDI.

VARIA.

Hofrat Prof. Dr. G. Vortmann †. Am 15. September 1932 verschied nach kurzem Leiden Hofrat Prof. Dr. G. VORTMANN im Alter von 76 Jahren auf seinem Landgut Barcola bei Triest.

In Triest geboren, studierte VORTMANN in Zürich technische Chemie, war hierauf kurze Zeit in einer chemischen Fabrik tätig, um dann bei Rammelsberg in Berlin, später bei Lieben, Lippmann und Skraup in Wien sowie durch mehrjährige Arbeit bei Classen in Aachen seine Ausbildung zu vertiefen. Als Assistent und Privadozent an der Universität Wien durch eine Reihe wertvoller Arbeiten bekannt, wurde VORTMANN 1896 als Nachfolger E. BENEDIKT's a. o. Professor für analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien, deren Lehrkörper er als Vorstand der Lehrkanzel für analytische Chemie bis zu seinem 1920 erfolgten freiwilligen Rücktritt in den Ruhestand angehörte. Mit VORTMANN ist ein als Lehrer und als Forscher gleich bedeutender Mensch dahingegangen. An seinen Namen knüpft sich vor allem der ehrenvolle Ruf, den die Wiener Schule und insbesondere die Wiener Technische Hochschule als eines der Zentren der analytischen Chemie gewonnen hat. Generationen von Schülern verdanken seiner strengen Schule eine gründliche und gewissenhafte Ausbildung. Durch seine Lehrtätigkeit und durch eine große Zahl exakter Arbeiten von dauerndem Werte hat G. VORTMANN die analytische Chemie in allen Teilen bereichert und entscheidend beeinflußt und sich dadurch in der Geschichte der Chemie und in der Reihe der österreichischen Chemiker ein dauerndes Denkmal gesetzt; in der dankbaren Erinnerung seiner Schüler, Mitarbeiter und Freunde wird auch der gütige Mensch VORTMANN unvergessen bleiben, der durch einen unbeirrbaren Sinn für Recht und Pflicht, durch seinen reinen Idealismus ausgezeichnet war.

Dr. A. A. Benedetti-Pichler wurde mit dem kommenden Unterrichtsjahr 1932/33 zum „Assistant-Professor" an der New York University ernannt.

Dr. S. Edlbacher, a. o. Prof. für Physiologie an der Universität Heidelberg, hat einen Ruf als etatsmäßiger a. o. Prof. an die Universität Basel erhalten.

Prof. Dr. H. Mark, Extraordinarius an der Technischen Hochschule Karlsruhe und Abteilungsleiter der I. G. Farbenindustrie, hat den an ihn ergangenen Ruf an das I. Chemische Institut der Universität Wien, als Nachfolger von Prof. R. WEGSCHEIDER, angenommen.

Prof. Dr. Wolfgang Pauli wurde zum Präsidenten der Chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien gewählt.

Prof. Dr. Emil Starkenstein wurde für das kommende Vereinsjahr zum Vorsitzenden der Chemischen Gesellschaft der deutschen Hochschulen in Prag gewählt.

Prof. Dr.-Ing. e. h. J. Stoklasa, Prag, feierte am 9. September seinen 75. Geburtstag.

Prof. Dr. L. van Itallie, Leiden, konnte am 25. September den Tag feiern, an dem er vor 25 Jahren sein Lehramt in Leiden antrat.

Prof. Dr. R. Wasicky, Wien, wurde als dem Begründer und ersten Präsidenten der *Fédération internationale pour le développement de l'Herboristerie médicinal, aromatique et des Plantes médicinales* vom Präsidenten der französischen Republik das Offizierskreuz der Ehrenlegion verliehen. — **Prof. Dr. W. Himmelbaur,** Wien, wurde als Generalsekretär dieser *Fédération* zum Ritter der französischen Ehrenlegion ernannt.

Prof. Dr. W. C. D. de Graaf, Utrecht, wurde zum Ritter der französischen Ehrenlegion ernannt.

Prof. Dr. L. van Itallie, Leiden, erhielt die nur alle zehn Jahre zur Verleihung kommende goldene „Flückiger-Medaille", die höchste pharmazeutische Auszeichnung, welche der Schweizer Apothekerverein verleiht.

Prof. Dr. R. Wasicky, Wien, wurde zum korrespondierenden Mitglied des Schweizer Apothekervereines gewählt.

Die Gründung eines Internationalen Instituts zum Studium der Wirkung der Elektrizität und Radioaktivität der Luft, des Bodens und des Wassers auf die pflanzliche und tierische Zelle wurde auf dem in Lausanne unter dem Ehrenvorsitze von Prof. Dr. STOKLASA, Prag, abgehaltenen internationalen Kongreß für Mechanik, Biophysik und Biochemie des Bodens auf Antrag von Prof. Dr. ALBERT BERTHELOT, Paris, beschlossen. Die Ergebnisse der Forschungen in diesem Institut sollen landwirtschaftlichen wie medizinischen Zwecken dienen.

Mikrochemiekurse in Stockholm. Über Einladung des Metallografiska Institutet in Stockholm (Vorstand Prof. Dr. C. BENEDICKS) hätten dortselbst unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. F. EMICH Vorlesungen und Übungen über Mikrochemie stattfinden sollen. Da Prof. Dr. F. EMICH infolge Erkrankung an einer Reise nach Stockholm verhindert war, hat dessen früherer Assistent Dr. H. ALBER die Leitung der Kurse und Übungen übernommen. Dieselben begannen am 19. September und währen voraussichtlich bis 15. Dezember. Im Rahmen des Kurses ist auch die Bearbeitung wissenschaftlicher Spezialaufgaben vorgesehen, die in erster Linie das für die schwedische Eisenindustrie aktuelle Problem der Schlackenanalyse betreffen, aber auch allfälligen Interessenten Gelegenheit bieten soll, andere Spezialprobleme zu behandeln. Von dem Interesse, das den Kursen entgegengebracht wird, gibt nicht nur die große Anzahl von Teilnehmern Zeugnis, sondern auch die Tatsache, daß Dr. ALBER zu Vorlesungen außerhalb Stockholms eingeladen wurde.

Technische Versuchsanstalt für mikrochemische Warenprüfung. Das Bundesministerium für Handel und Verkehr hat mit Erlaß vom 26. Mai 1932, Zl. 91.521—9/1932, das Technologische Institut der Hochschule für Welthandel als Technische Versuchsanstalt autorisiert. Die Gebiete, für welche das Institut autorisiert wurde, sind: Mikroskopische und mikrochemische Warenprüfung, Metallfärbung, Galvanostegie, Mineralfarben, Färben, Beizen und Bleichen von organischen Drechslerwaren (Horn, Perlmutter und dergleichen), chemische Baumwollveredlung, Kunstseidenindustrie.